

THESIS

MUNICH

1966

LANE MEDICAL LIBRARY
STANFORD UNIVERSITY
300 PASTEUR DRIVE
PALO ALTO, CALIF.

VERSUCHE MIT EPOXYDHARZKLEBERN
IN DER VERBINDUNG
VON PORZELLAN UND METALL

Jürgen Seiler



Digitized by the Internet Archive
in 2026

AUS DER PROTHETISCHEN ABTEILUNG
Vorstand: Professor Dr. H. van Thiel
DER KLINIK FÜR ZAHN-, MUND- UND KIEFERKRANKHEITEN
DER UNIVERSITÄT MÜNCHEN
Direktor: Professor Dr. Dr. J. Heiss

VERSUCHE MIT EPOXYDHARZKLEBERN
IN DER VERBINDUNG
VON PORZELLAN UND METALL

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde in der Zahnheilkunde
verfaßt und
einer Hohen Medizinischen Fakultät
der Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von
Jürgen Seiler
aus Gauting (Obb.)

München 1966

Gedruckt mit Genehmigung der Medizinischen Fakultät
der Universität München

Referent: Professor Dr. H. van THIEL
Dekan: Professor Dr. R. ZENKER

Tag der mündlichen Prüfung: 15. 2. 1966

INHALTSVERZEICHNIS

A) EINLEITUNG

B) LITERATURBESPRECHUNG

1. Zusammenfassung der Verblendungsmöglichkeiten
 - a) Porzellan und Emaille
 - b) Kunststoff
2. Erläuterung der Begriffe Haftung, Haftfestigkeit, Adhäsion, Kohäsion und Verfahren zur Prüfung der Klebkraft
3. Bisherige Klebmittel in der Zahnheilkunde
4. Epoxyd-Harze
5. Die Anwendung von Epoxydharzen in der Industrie
6. Die Anwendung von Epoxydharzen in der Zahnheilkunde

C) EIGENE VERSUCHE

1. Prüfkörper
2. Abreißapparatur
3. Die verwendeten Klebstoffe
4. Erste Versuchsreihe: Abreißversuche nach trockener Lagerung der geklebten Versuchskörper
5. Zweite Versuchsreihe: Abreißversuche nach Lagerung der Versuchskörper in Wasser
6. Dritte Versuchsreihe: Die Bedeutung unterschiedlicher Wärmeausdehnungskoeffizienten
7. Klinische Versuche

D) DISKUSSION DER ERGEBNISSE

E) ZUSAMMENFASSUNG

F) TABELLEN UND BILDANHANG

A) EINLEITUNG

Die moderne Kronen- und Brückenprothetik ist heute ohne Berücksichtigung der Ästhetik und Kosmetik nicht denkbar. Es ist heute unumgänglich, Kronen und Brücken im Front- und bis weit ins Seitenzahngebiet mit einem zahnfarbenen Material zu verkleiden.

Da die zur Verfügung stehenden zahnfarbenen Materialien alleine, ohne ein stützendes Metallgerüst, den mechanischen Beanspruchungen beim Kauakt auf die Dauer nicht genügen, werden Metallkronen und Metallbrücken im sichtbaren Bereich durch verschiedene zahnfarbene Materialien verkleidet. Trotz der zahlreichen in der Literatur beschriebenen Verfahren ist die Verbindung dieser unterschiedlichen Materialien nach wie vor problematisch.

Mir wurde die Aufgabe gestellt, verschiedene Klebmittel, vor allem die modernen Kunststoffkleber auf Epoxydbasis, auf ihre Verwendbarkeit zur Befestigung von Porzellanfacetten in Verblendkronen zu untersuchen.

1. ZUSAMMENFASSUNG DER VERBLENDUNGSMÖGLICHKEITEN

a) Porzellan und Emaille

Das Bestreben, die sichtbaren Teile von Kronen und Brücken mit einem zahnfarbenen Material zu verkleiden, ist alt. Schon in früherer Zeit wurden Versuche unternommen, Emaille als Verblendmaterial zu verwenden (FAUCHARD, DELABARRE, COURNANT, FONZI, MATHÉ u. a.). Eine Reihe von Autoren lehnten wegen der ungenügenden Farbwiedergabe, Sprödigkeit der dünnen Auflage, mangelnden Transparenz und Mißerfolge bei der Verbindung von Gold und Emaille dieses Verfahren ab (SCHLAMPP, DRUM, PHILIPP).

Neben den Versuchen mit Emaille bemühte man sich, Porzellan als Verblendungsmaterial zu verwenden (FAUCHARD, WOOD, WEBB, J. ALLEN). Dabei geschah die Verbindung von Keramik mit Metall auf verschiedene Art und Weise. Ein Verfahren bestand darin, fertige oder eigens gebrannte Porzellanschalen oder Zähne als Facetten in Guß oder Bandkronen einzuzementieren, wobei die Schale zum Teil von Metall gefaßt wurde (FRANK, THIELEMANN, WEISER, KOLLER, WUPPER). Andere Autoren (RANK, VOSS, VEST, LOEWENSTEIN) forderten, daß die cervikale Schulter sowie die Schneidekante, Rückenplatte oder Kaufläche in Metall hergestellt werde, um den Kaudruck aufzufangen. Die eingeklebte Facette sollte somit vor den beim Kauakt wirkenden Kräften geschützt werden. Diese Methode scheiterte an einem dauerhaften und unlöslichen Befestigungsmittel. So erwähnten WEISER, RANK, THIELEMANN, MATHÉ, daß die einzementierten Facetten häufig herausfielen. Der Vorteil dieser Methode liegt in der genauen Farbgebung, einfachen Verarbeitung und geringen Kosten (RANK).

Parallel dazu liefen Versuche, Porzellan auf Metall aufzubrennen (DRUM, HILTEBRANDT, PHILIPP, FAESCH, BECKER). Diese Verfahren scheiterten an der schlechten Farbwiedergabe, Sprödigkeit und den hohen Kosten. Die Verbindung Metall Keramik wurde hauptsächlich durch mechanische Momente erreicht. DRUM hat 1958 das Permadentverfahren in Deutschland bekannt gemacht.

Dagegen wurde in den letzten Jahren von der Dentalindustrie ein Verfahren entwickelt, Porzellan mit Metall so innig zu verbinden, daß auf mechanische Retentionen weitaus weniger Wert gelegt werden kann als bisher. 1958 empfahl DRUM das Permadentverfahren von WEINSTEIN in Deutschland. Diese Methode erfordert hochqualifizierte Laboratorien und kann ebenso wie das Mikrobondverfahren von Austenal nur in lizenzierten Laboratorien ausgeführt werden (LEIBOWITCH). Nach neueren Untersuchungen ist die Bindung zwischen Keramik und Metall im wesentlichen auf van der Waalsche Kräfte zurückzuführen. Eine mechanische Verzahnung zwischen beiden Stoffen ist für die Festigkeit der Bindung ohne Bedeutung (STURM). Zwischen den Haftoxyden, die auf der Oberfläche der Legierung beim

Glühen entstehen, und der Keramik können zudem Kräfte auftreten, die im Sinne einer Ionenbindung zu deuten sind (WAGNER). Ähnliche Bemühungen unternahmen die Firmen de Trey und Heräus. Die Schwierigkeit besteht darin, geeignete Metalloxyde zu finden, die beim Glühen keine Verfärbung des Porzellans hervorrufen (WAGNER).

Folgende Vorteile werden dem Porzellan zugeschrieben (FREITAG, GONON, Le CHANJOUR, SINGER u. a.):

1. große Härte und Druckfestigkeit
2. Beständigkeit gegen chemische Reagentien
3. keine Löslichkeit oder Wasseraufnahme = keine Quellung
4. große Gewebefreundlichkeit
5. beste kosmetische Wirkung durch Transparenz, Farbbeständigkeit
6. keine Abrasion oder nur geringste Abnutzung

Mehrere Autoren betonen eine Reihe von Nachteilen des Porzellans (DRUM, HEINTZ, PROELL, SPRENG, LANGER, REDTENBACHER u. a.):

1. übergroße Härte, größer als die des Schmelzes, dadurch keine Abrasion
2. geringe Biegefestigkeit, die zur Sprödigkeit und zu Brüchen führen kann
3. schwierige Verarbeitung

Das Verfahren, Porzellan auf Platin aufzubrennen, wird von BECKER, FREI-VOGEL, SINGER, HATTEMER u. a. wegen seiner festen Verbindung und seines besseren ästhetischen Effektes wegen als Vorteil betrachtet. Demgegenüber betont PROELL, daß die ungleichen Wärmeausdehnungszahlen keine gute Haltbarkeit des Porzellanüberzugs bedingen. SINGER bemängelt die unvollkommene Farbwirkung. LANGER erwähnt die große Schrumpfung des Porzellans und die schwierige Herstellung von Porzellanarbeiten. REDTENBACHER behauptet, daß der Porzellanaufbiß bei aufgebranntem Porzellan zu hart sei. Die doppelte Wandstärke erfordert eine große Dentinopferung mit eventueller Traumatisierung der Pulpa.

b) Kunststoff

Mit der Verwendung des Kunststoffes zu Beginn der vierziger Jahre glaubte man, das ideale Verblendmaterial gefunden zu haben. Die Möglichkeit der plastischen Verarbeitung mit nachträglicher Polymerisation ließ eine Reihe von Verblendkronen entstehen, wobei die Verbindung Kunststoff - Metall verschiedenartig gelöst wurde (JESENSKY, SENTNER, PROELL, GRABKOWICZ, STRACK, NEULS, MATHÉ, THIELEMANN, REDTENBACHER u. a.). Von den meisten Autoren wird der Kunststoff als ein reines Verkleidungsmaterial angesehen. Ein den Kunststoff einfassendes Metallgerüst soll die ganze Belastung auffangen (REUMUTH, RANK, VOSS, van THIEL, STAEGEMANN, MATHÉ u. a.). Nur SPIEKERMANN betrachtet den SR-Kunststoff als ein reines Kronen- und Brückenmaterial und verzichtet auf ein Metallgerüst.

Die vielseitige Anwendungsmöglichkeit des Kunststoffes als Verblendmaterial hat dazu geführt, daß heute der Kunststoff neben dem Porzellan große Verwendung in der prothetischen Zahnheilkunde findet. Eine Reihe von Autoren befürworten die Anwendung von Kunststoff, so RANK, HOFMANN, PROELL, REDTENBACHER u. a. Als Vorteil wird die einfache Verarbeitung, mannigfache Anwendungsmöglichkeit, Elastizität, Haltbarkeit und Wirtschaftlichkeit genannt. Andere Autoren stehen ihm kritisch gegenüber, wie z. B. SPRENG, HÄUPL, REICHENBACH. Als Nachteil des Kunststoffes nennen VOSS, STRACK, MATHE, GONON und Le CHANJOUR u. a. die zu große Weichheit, geringe Abrasionsfestigkeit und zu große Elastizität. Die mangelhafte Abrasionsfestigkeit soll nach HOFMANN die anfänglich gute kosmetische Wirkung beeinträchtigen. KLUGHARDT, STRACK nennen die große Elastizität als nachteilig für die feste Verbindung an Metall. KLUGHARDT, SPRENG, SCHROEDER erwähnen, daß der Kunststoff wenig resistent gegen schwache alkoholische Lösungen ist. Dies bedingt Quellung, Rißbildung und Verfärbungen. Ein großer Nachteil ist die Farbveränderung nach langer Tragzeit. MATHE und DOLDER führen dies auf Spaltbildung zwischen Metall und Kunststoff und Einlagerungen darin zurück. KLUGHARDT gibt für die Verfärbungen ebenfalls Spalten zwischen Metall und Kunststoff, poröse Oberfläche und Auflagerung von Metallionen an. VOSS nennt als Grund der Verfärbung die Quellung durch Wasseraufnahme des Kunststoffs. SPRENG und HOFMANN bezeichnen die Gewebsfreundlichkeit des Kunststoffs als nicht ideal, BUMILLER spricht sogar von einer Palapontingivitis.

Trotz laufender Verbesserung des Kunststoffs und verfeinerter Arbeitsmethoden (z. B. Nachpreßverfahren von JANKE) muß auch heute noch betont werden, daß die Verbindung Metall - Kunststoff der Schwachpunkt der Verblendkronentechnik ist. Auch bei direktem Aufpressen des plastischen Materials auf Metall ist keine Verbindung beider Werkstoffe gegeben, es müssen mechanische Verankerungselemente die Verblendung an Ort und Stelle halten (SCHROEDER, JANKE, MATHE, REUMUTH).

2. ERLÄUTERUNG DER BEGRIFFE HAFTUNG, HAFTFESTIGKEIT, ADHÄSION, KOHÄSION UND VERFAHREN ZUR PRÜFUNG DER KLEBKRAFT

Wenn man die zahnmedizinische Literatur überblickt, so sind die Begriffe Haftfestigkeit, Klebkraft, Adhäsion keineswegs eindeutig festgelegt. Neben mechanischen Retentionen wie "Schwalbenschwänzen", Unterschnitten und dergleichen, die den Halt einer Füllung, Krone, Stiftaufbau oder Verblendung sichern, sind weitere Begriffe wie Klebefähigkeit, Haftintensität, Wandhaftung, Haftvermögen, Verzahnung, Kohäsion etc. gebräuchlich. STÜBEN und LOCKOWANDT bezeichnen die Haftintensität als eine mechanische Verankerung bzw. Verzahnung eines Stoffes auf seiner Unterlage. Diese ist somit von zwei verschiedenen Faktoren

abhängig:

1. vom Rauheitsgrad der Haftfläche
2. von der Fähigkeit des Stoffes, in die feinsten Vertiefungen des Körpers einzudringen, auf dem er haften soll.

Der Haftintensität entgegenwirkend ist die Schrumpfung, die beim Erhärten eines Kunststoffes entsteht. Wenn eine Schrumpfung entsteht, so bilden sich Eigenspannungen, sowohl in den verklebten Teilen als auch in der Klebstoffschicht selbst.

HATTEMER u. a. fassen unter dem Begriff Haftfestigkeit die Summe aller für den endgültigen Halt einer Füllung verantwortlichen Kräfte zusammen. Dazu werden die wenigen ins Gewicht fallenden oberflächenwirksamen Kräfte, als auch die mechanische Verzapfung gerechnet, deren einwandfreie experimentelle Trennung nicht möglich ist. SPANNER, WEIKART und FALK nehmen eine deutliche Trennung zwischen den Kräftekomplexen "Haftintensität und Adhäsion" vor. FALK sagt: "Das Haften einer Zementschicht am Zahn oder an der Einlage hat nichts mit Adhäsion zu tun, sondern ist eine Folge des Ineinandergreifens von Flächen infolge von Flächenunregelmäßigkeiten. Statt von Adhäsion, Klebefähigkeit usw. zu sprechen, hält man es deshalb für richtiger, den Ausdruck Verzahnung zu gebrauchen. Die Haftintensität hängt ab von der Natur der Fläche und den Unregelmäßigkeiten in der Einlage und den hohlen Wänden". SCHWICKERATH definiert den Begriff Haftung so: "Werden zwei Materialien, wovon eines sich zunächst in flüssigem oder teigartigem Zustand befindet, miteinander in Berührung gebracht, so haften sie im allgemeinen nach der Erstarrung aneinander. Die Größe der Haftung kann durch den Wert der Beanspruchung ausgedrückt werden, der die Verbindungsstelle ausgesetzt werden kann".

Die Entwicklung moderner Kunstharzkleber und ihre vielseitige Anwendung im technischen Bereich hat auch weitere Erkenntnisse bezüglich der Haftfestigkeit mit sich gebracht. Namentlich mit den Kräften, die die Adhäsion bewirken, werden die klebrigen Eigenschaften der synthetischen hochmolekularen Kunststoffkleber erklärt. EPSTEIN spricht der Adhäsion beim Verkleben von Metallen eine Wirkung zu und nennt zwei Arten von Adhäsion: die mechanische und die spezifische. Mechanische Adhäsion liegt vor, wenn feinste Spuren des Klebers in die Poren des zu klebenden Objektes eindringen und so einen Halt bewirken. Spezifische Adhäsion entsteht zwischen glatten, dichten Oberflächen und hängt von der chemischen Affinität des Klebers und dem Anhaften aneinander ab. PEUKERT und KÖHLER fassen die Erkenntnisse der physikalisch-chemischen Grundlagen der Klebtechnik folgendermaßen zusammen: "Obgleich bei allen bisherigen Untersuchungen über die Bindefähigkeit der Klebstoffe auf Kunsthartzbasis wichtige Erkenntnisse gewonnen werden konnten, ist eine eindeutige, abschließende Klarheit über die Ursache der Adsorption der Klebstoffe durch die Verbindungsteile noch nicht erzielt worden". JENKEL und RUMBACH fanden, daß bei der Adsorption makromolekularer Stoffe aus Lösungen sehr erhebliche Mengen adsorbiert werden. Adsorption ist die Aufnah-

me von Gasen oder gelösten Stoffen an der Oberfläche fester Körper. In sämtlichen bisherigen Darlegungen kommt jedoch klar zum Ausdruck, daß die Adhäsion zwischen Kleber und Verbindungsstück, bei dem die Oberfläche mehr oder weniger glatt und dicht ist, vornehmlich auf molekulare und atomare Kraftwirkungen zurückzuführen ist, die sich zwischen dem Klebstoff und der Oberfläche des Verbindungsstückes ausbilden. Ein weit geringerer Einfluß auf die Verklebbarkeit kommt bei diesen Werkstoffen der mechanischen Haftung infolge mechanischer Verankerungswirkung zu. Neben der Adhäsion übt die Kohäsion noch einen gewissen Einfluß dadurch aus, daß sie maßgebend für die innere Festigkeit des Klebstoffes ist. Diese zwischen den Bestandteilen des Klebstoffes wirksamen Bindungskräfte sind im wesentlichen von der Molekülgröße abhängig. Die Adhäsion dagegen umfaßt diejenigen Kräfte, die zwischen dem Klebstoff und der Oberfläche der Verbindungsstücke wirksam sind. Bei diesen Kräften (van der Waalsche Kräfte) handelt es sich bevorzugt um Dipoleffekte polarer Moleküle, also um Kraftwirkungen, die den Nebenvalenzen der Makromoleküle zuzuschreiben sind. Durch eine Häufung polarer Gruppen in der Molekülkette werden folgerichtig die nach außen wirksamen Kräfte gesteigert und damit die Haftfähigkeit bei der Verklebung entscheidend verbessert. Einen entscheidenden Einfluß auf die Festigkeit der Klebeverbindung übt jedoch die Benetzbarkeit der Verbindungsflächen durch den Klebstoff aus. Beischlecht benetzbaren Metalloberflächen erfolgt eine Vorbehandlung durch Absäuren, um den Klebstoff aufbringen zu können.

Bei den modernen Verfahren, Porzellan auf Metallegierungen aufzubrennen, beruht die Bindung zwischen Keramik und Metall im wesentlichen auf den van der Waal'schen Kräften. Beim Glühen der Legierung entstehen auf der Oberfläche Haftoxyde. Zwischen diesen und der Keramik können Kräfte auftreten, die im Sinne einer Ionenbildung zu deuten sind.

Bei der Beurteilung eines Klebemittels nimmt die Klebkraft = Haftfestigkeit die erste Stelle ein. Eine Klebefuge kann auf Scher-, Biege-, Zugfestigkeit u. a. m. geprüft werden. Die Prüfung auf Zugfestigkeit ist dabei die einfachste Methode, indem man die Zugbelastung im Augenblick des Zerreißens durch die Größe der Klebefläche und den gewonnenen Wert der Haftfestigkeit gleichsetzt. Dies kann durch Zerreißmaschinen wie die SCHWINDLING, SCHIRMAN und de BRUYNE angegeben, geschehen. FITZROY, SWARTZ und PHILIPPS konstruierten eine Abreißvorrichtung, wobei die Zugkraft in vertikaler Richtung wirkte. SCHWICKERATH beschreibt ein Gerät, das er zur Prüfung der Haftfähigkeit verwendete. Ein Pendel dreht sich um eine Achse. An dem Pendel ist in Höhe der Drehachse eine Einspannvorrichtung angebracht. Darin werden die Versuchskörper an einer Seite eingespannt, so daß die Verbindungsstelle genau in der Drehachse liegt. Wird der andere Teil ebenfalls eingespannt und danach in Pfeilrichtung gedreht, so wird die Verbindungsstelle einem Drehmoment ausgesetzt, dessen Höhe durch die Ablesung am Schleppzeiger unter Berücksichtigung der angehängten Gewichte berechnet werden kann. Die Versuchsanordnung von STÜBEN und LOCKOWANDT besteht aus einer

Abreißvorrichtung, bei der sowohl Haftteil als auch Abreißteil von einem Gleitrohr umgeben sind, um eine rechtwinkelig zur Haftfläche stehende Belastung zu gewährleisten.

3. BISHERIGE KLEBMITTEL IN DER ZAHNHEILKUNDE

Lange Zeit diente als einziges Befestigungsmittel der Phosphatzement. Mit ihm wurden Füllungen, Kronen, Brücken, Kunststoff- und Keramikfacetten einzementiert. Zugleich soll die Zementschicht als Füllmittel für Spalten zwischen Ersatz und Zahn dienen. Eine Reihe von Autoren befaßte sich mit der Klebefähigkeit des Zementes und der Abhängigkeit von Verarbeitungsweise und Anrührtemperatur (FALK, SPANNER u. a.). Die Erhärtung ist um so schneller, je rascher Pulver und Flüssigkeit zusammengefügt werden und je höher die Temperatur der Anrührplatte ist. Doch wird festgestellt, daß mit der Erhärtung des Zementes auch die Klebefähigkeit nachläßt. Eine eigentliche Klebwirkung kommt nicht zustande (FALK, SPANNER, BERKSON). Ein großer Nachteil des Phosphatzementes ist die Löslichkeit in der Mundflüssigkeit und die ungenügende Abriebfestigkeit (FALK).

Je größer die Zementfuge ist, desto größer ist die Auflösegeschwindigkeit des Zementes und die Gefahr einer Sekundärkaries (KNAPPWOST). Auch die unterschiedlichen Wärmeausdehnungszahlen von Metall und Zement mit den durch Temperaturschwankungen bedingten mechanischen Spannungen an der Verbindungsgrenze führen zu einem Ablösen und zur Spaltbildung (KNAPPWOST). HATTEMER gibt als Mittelwert der Klebkraft des Phosphatzementes bei 30 Prüfungen jeweils 60 Minuten nach Anmischbeginn folgende Werte in trockenem Milieu an:

Bayer Phosphatzement	8,98 kg/cm ²
Fixodont	11,54 kg/cm ²
de Trey Zement	11,28 kg/cm ²

STÜBEN und LOCKOWANDT prüften die Klebkraft von Zementen auf mit feinem Sandpapier geglättetem Stahl 24 Stunden nach Anrührbeginn bei einer Versuchstemperatur von 20°C. Sie erzielten folgende Ergebnisse: Die Klebkraft von Silikat- und Phosphatzement liegt unter 1 kg/cm². Auf Dentinflächen steigt die Haftfestigkeit um ein Erhebliches gegenüber Metall: Zement ca. 3,3 - 5,9 kg/cm². Nach VOSS ergab die Prüfung der Haftfähigkeit der verschiedenen Phosphatzemente folgendes Ergebnis: Die Zahlen geben den Mittelwert nach Prüfung im trockenen Milieu an:

Havardzement	6,6 kg/cm ²
Fixodontzement	4,5 kg/cm ²
Bayer-Phosphatzement	5,9 kg/cm ²

GATZKA berichtet von keinen wesentlichen Änderungen der Werte bei Phosphatzement unter Einfluß von Speichel. Bei aufzementierten Porzellanblenden ge-

ben Schalen, die weit in den Approximalraum reichen, eine größere Festigkeit, als einfache frontale Facetten (FRANK, A.).

Mit Einführung der Kunststoffe in die Zahnheilkunde hatte man eine Reihe neuerer Befestigungsmittel, die von mehreren Autoren auf ihre Haftintensität geprüft wurden.

Die selbstpolymerisierenden Plaste boten bei ihrem Erscheinen sich nicht nur zur schnelleren Reparatur von Prothesenbrüchen und Erweiterung alten Ersatzes an, sondern auch zum Gebrauch als Kitt und Klebmasse. STÜBEN und LOCKOWANDT untersuchten folgende sechs schnellhärtende Kunststoffe: Hesacryl, Palapont, Palavit, Swedon, Poly-Plast und Dentafile. Weiterhin wurde der Einfluß verschiedener Stoffe wie Speichel, Wasser und Blut auf die Haftintensität untersucht.

Grundsätzlich wird von allen Autoren gefordert, daß sowohl das Metall wie die aufzuklebenden Teile gründlich von jeder Spur von Verunreinigung und Fett gesäubert werden müssen. Dabei darf die Haftfläche keine zu starken Oberflächenunebenheiten aufweisen, da man den Abriß sonst ins Innere des Prüfkörpers verlegt und bestenfalls statt der Haftintensität die Zerreißfähigkeit des Materials feststellt. Alle untersuchten Kunststoffe wurden eine halbe Minute lang bei Zimmertemperatur angerührt und gleich darauf auf die Verankerungsfläche appliziert. Die Einhaltung der Anrührdauer von 1/2 Min. ist wesentlich, da die Haftintensität von der Applikationskonsistenz des schnellhärtenden Kunststoffs wesentlich beeinflusst wird. So kann man beispielsweise die Haftintensität des schnellhärtenden Kunststoffs Palavit um rund die Hälfte steigern, wenn es nicht in tropfbarflüssiger, sondern erst in fadenziehender Konsistenz auf der Verankerungsfläche appliziert wird. STÜBEN und LOCKOWANDT erzielten folgende Haftfestigkeitswerte bei Dentin 24 Stunden nach dem Aufkleben des Kunststoffs bei trockener Lagerung:

Hesacryl	24,9 kg/cm ²
Dentafile	41,3 kg/cm ²
Palapont	25,3 kg/cm ²
Swedon	54,3 kg/cm ²
Palavit	26,3 kg/cm ²
Polyplast	52,8 kg/cm ²

Beide Autoren stellen fest, daß die Haftfestigkeit des schnell härtenden Kunststoffs unter Einfluß von Feuchtigkeit erheblich nachläßt. So kann die Verminderung der Klebkraft (im Vergleich zu Haftwerten bei trockenem Dentin) bis zu 68 % betragen, wenn die Versuchskörper nach Ablauf ihrer Hauptherhärtungszeiten in ein einstündiges auf 33°C erwärmtes Wasserbad gelegt werden. HATTEMER und BURKHARD prüften Palavit und Grip-Zement auf seine Haftintensität und geben für Palavit 20,53 kg/cm² und Grip-Zement 27,87 kg/cm² als Mittelwert von 30 Versuchen an. Der Einfluß von Feuchtigkeit wurde nicht untersucht. SCHWICKE-RATH prüfte Palavit, Prodentil und Paladur auf ihre Haftfestigkeit und stellte fest, daß eine Verbindung mit Kaltplasten keine große mechanische Festigkeit aufweist.

Diese beträgt im Mittelwert nur etwa 50 % der Bruchfestigkeit der Kalt- und nur 30 % der Warmplaste. Diese Mittelwerte werden noch oft unterschritten, so daß man damit rechnen muß, daß Kaltplastverbindungen ohne mechanische Retention keine gebrauchsmäßige Beanspruchung aushalten. Der Autor stellte durch Versuche fest, daß glatte Verbindungsflächen die Haftung ungünstig beeinflussen. Weiterhin prüfte der Autor die Verwendbarkeit von Resinzement, Grip-Zement und HR Anpreßmasse als Befestigungsmittel in der Kronen- und Brückentechnik. Bei einem Vergleich mit Palavit fällt die Haftfestigkeit der drei genannten Kunststoffzemente in trockenem Zustand bei weitem höher aus. Bei einer anderen Versuchsreihe untersuchte SCHWICKERATH den Einfluß von Feuchtigkeit auf Kunststoffzemente als Klebverbindungen. Dabei stellte er fest, daß die Haftung bald nachläßt und nach einigen Monaten nahezu Null ist. Dies begünstigt Spaltbildung und Verfärbungen. PHILIPPS sagt über die Resin-Zemente, daß sie eine geringe Löslichkeit haben und zu verklebende Oberflächen gut benetzen würden, aber diese Bindung schnell verloren ginge, sobald der Zement mit Wasser gesättigt ist. Bei allen Zementen ginge die Klebfestigkeit durch Feuchtigkeit verloren, aber Resin-Zemente seien in dieser Beziehung besonders empfindlich. BUONOCORE berichtet im Eastman Dental Dispensary über die Haftfestigkeit der Akrylate. Dabei wurde festgestellt, daß Akrylat an trockenen Flächen gut haftet. Sobald Feuchtigkeit in die Klebefuge komme, löse sich die Verbindung. Der Verlust an Haftfestigkeit liege daran, daß Wasser eine stärkere Affinität zu der Glas- oder Schmelzfläche hat, als zu dem Kunststoff, es dringt zwischen die Flächen ein und trennt sie voneinander. Man spricht von einem Unterkriechen des Wassers unter den Kunststoff. Außerdem entstünden durch die Schrumpfung des Kunststoffes beim Polymerisieren innere Spannungen, die die Haftung schwächen würden. Die spätere Wasseraufnahme des Kaltplastes führe dann zu einer Quellung und zerstöre die Haftung. KETTERL und KIERSE geben für Palavit eine dreimal so große Haftfestigkeit wie für Zement an, bemängeln aber die Wasseraufnahme des Kunststoffes. JANKE stellt zwei Bedingungen, um eine fugendichte Bindung des Kunststoffes an Metall zu erreichen:

1. gründlichste Reinigung und Entfettung der Metalloberfläche
2. Nachpressen von Kunststoff während der Polymerisation.

Diese beiden Maßnahmen würden wesentlich zur Verbesserung der Verbindung des Zweistoffsystems beitragen. Das Durchschimmern von Metall durch aufgepreßten Kunststoff ließ eine Reihe von Deckstoffen aufkommen, die nicht nur das Metall maskieren, sondern auch eine festere Verbindung zwischen Metall und Kunststoff herstellen sollten. SCHWICKERATH untersuchte mehrere Deckstoffe auf ihre Haftfestigkeit und den Einfluß von Feuchtigkeit darauf.

Zur Prüfung gelangten:

Wilde-Decklack, ein Lack, der auf die Metalloberfläche gebrannt wird
EB-3-Decklack, wird ebenfalls eingebrannt

Justi-Opaquer, ein Kunststoffpolymer aus Pulver und Flüssigkeit, der vermengt auf die Metalloberfläche gestrichen wird und an-trocknen muß

Poly-Film, ein Pulver, das auf das Metall eingebrannt wird.

Die Prüfung erfolgte durch Abreißversuche an Messingwürfeln, die mit den Decklacken entsprechend der Vorschrift der Herstellerfirma vorbehandelt und mit einer dünnen Schicht Paladur zusammengeklebt waren. Diese Würfel wurden in Leitungswasser gelagert und von Zeit zu Zeit auf ihre Festigkeit geprüft. Das Ergebnis war folgendes: Wilde-Decklack, Justi-Opaquer und Poly-Film können in ihrer Eigenschaft als Deckstoffe nicht die Haftung des Kunststoffs an Metall verbessern. Lediglich EB-3 läßt auch nach einer Versuchsdauer von über einem Jahr keinen merklichen Abfall der Haftung erkennen, erfordert aber eine besondere Behandlung.

WINTER und MECKLENBURG stellten folgende Forderungen an Metallklebstoffe:

1. gute Benetzung von metallischen und nicht metallischen Werkstoffen,
2. gute Adhäsion an der Oberfläche dieser Werkstoffe,
3. keine Schrumpfung während der Aushärtung,
4. keine Bildung von Spaltprodukten während der Aushärtung,
5. gute Adhäsion auch bei Einwirkung von Wärme, Kälte, Feuchtigkeit und chemischen Agentien.

Dazu stellt TITKEMEYER noch die Forderung, daß der Kleber sich nicht durch chemische Agentien verfärben darf, wie er dieses bei seinen klinischen Versuchen mit Araldit feststellte.

Diesen fünf Forderungen fügten SCHWINDLING und REICHERT noch folgende Bedingungen hinzu:

1. gute Haftung an Metall und Kunststoff oder keramischer Masse, auch in feuchter Umgebung,
2. physiologische Verträglichkeit,
3. Geschmacks- und Geruchlosigkeit,
4. einfache Verarbeitung.

SCHWINDLING und REICHERT untersuchten unter diesen Gesichtspunkten die Kunststoffkleber Grip-Zement und Resin-Zement. Dabei stellten sie fest, daß beide Kleber in ihrer Haftfähigkeit durch das wässrige Milieu in der Mundhöhle beeinflusst würden und die Haftfestigkeit nach 60-tägiger Lagerung in Wasser nur noch 20 - 30 kg/cm² betrage, gegenüber 80 - 90 kg/cm² bei trockener Lagerung.

FITZROY, SWARTZ und PHILLIPS untersuchten in einer Arbeit die Haftfähigkeit und Klebstärke von vier gebräuchlichen Kunstharzverblendmaterialien, wie sie in Amerika verwendet werden. Sie prüften folgende Stoffe:

1. Hue-Lon, ein Akrylat-Kunststoff, der in zwei Arten verarbeitet wurde:

- a) Wasserpolymerisation
- b) Vacuumpolymerisation

2. Vacalon, ebenfalls ein Akrylat,

3. Luxene, ein Vinyl-Kunststoff,

4. Epoxedon, ein Epoxydharz mit Normal- und Spezialhärter.

Um die Haftfähigkeit der Verbindung Metall - Kunststoff zu prüfen, erdachten sie eine spezielle Methode: Radioaktive Kalziumionen sollten die Tiefe des Eindringens von Feuchtigkeit in den etwaigen Spalt anzeigen.

Vier bzw. sechs Kronen, die mit einem der genannten Materialien verblendet waren, legten die Autoren in eine 0,1 %ige radioaktive Kalziumchloridlösung und lagerten die Versuchskörper bis zu 60 Tagen darin.

In gewissen Zeitabständen wurden die Kronen aus der Lösung genommen, gereinigt und in der Längsachse halbiert. Die Hälften legte man mit der Schnittfläche auf einen Röntgenfilm und exponierte diesen der Eigenstrahlung des Isotops. Diese Methode zeigt die Infiltration des Ions zwischen Verblendung und Gerüst. Hue-Lon und Vacalon zeigten schon frühzeitig ein Eindringen des Isotops, ebenso Luxene nach längerer Lagerung in der Lösung. Die geringste Spaltbildung entstand bei den Epoxydmaterialien. Die Klebstärke prüften sie mittels einer Abreißvorrichtung, bei der die Zuglast senkrecht zur Klebefläche ansetzte. Die Prüfung erfolgte nach 36-stündiger Lagerung in Wasser.

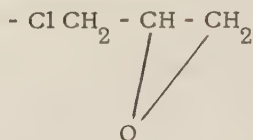
Dabei zeigten Vacalon und Luxene eine Klebkraft von 500 - 600 p.s.i.⁺⁾ . Hue-Lon 1.000 - 1.200 p.s.i. und Epoxedon 1.500 p.s.i. Die Trennung erfolgte bei Epoxedon durch Ausreißen des Verblendmaterials selber, bei den anderen direkt in der Klebefuge. Diese starke Haftintensität der Epoxydharze veranlaßte uns, sich näher damit zu befassen.

4. EPOXYD-HARZE

Auf der Suche nach einem neuen Prothesenmaterial vermittelte der Schweizer Chemiker Pierre CASTAN durch sein 1938 angemeldetes Patent die grundlegenden Erkenntnisse zu den Epoxydharzen. In seiner Patentschrift schreibt er: "Das nicht gehärtete Harz erweicht bei 40 - 80°C, es ist in Acetonchloroform und Alkohol/Benzol 1 : 4 löslich, in Wasser, Benzol, Alkohol, Tetrachlorkohlenstoff unlöslich. Es härtet rasch bei Temperaturen zwischen 150 - 170°C. Der gehärtete Stoff ist hart, aber nicht spröde, von leicht gelblicher bis brauner Färbung. Es ist unempfindlich gegen Licht und Wasser (80°C). Es ist temperaturbeständig bis auf 100°C und schwer brennbar. Es haftet außerordentlich gut an Glas, Porzellan und

+) p.s.i. = amerikanische Abkürzung für "pound per square inch" - 1 p.s.i. = 0,07031 kg/cm².

Metallen. Das Harz kann gegebenenfalls mit organischen oder anorganischen Farben in jedem Ton gefärbt werden". Die Verbindung erhielt ihren Namen nach folgendem Grundformelbild, in dem der Sauerstoff eine Brückenbildung eingeht:



Diese Konfiguration entsteht nur unter großem Zwang, und die Labilität des Epoxydringes bedingt die Neigung zur Polymerisation. Das Sauerstoffatom ist bestrebt, aus Verbindungen, die ein labiles Wasserstoffatom enthalten, dieses unter Ringsprengung aus dem Verband herauszureißen und damit eine mit einem Epoxydgruppenkohlenstoffatom verknüpfte Hydroxylgruppe zu bilden. Der Name Äthoxylinharz ist dem Epoxydharz gleichbedeutend. Die Epoxydharze sind Vertreter der Gruppe der Polyadditionsharze auf Phenolharzbasis. Bei der Polykondensation verbinden sich verschiedenartige Moleküle, die an verschiedenen Stellen reaktionsfähige Gruppen haben, miteinander, allerdings unter Abspaltung von Wasser, Ammoniak oder anderen flüchtigen Stoffen. Die Monomerform der Epoxydharze ist im Gegensatz zu den Akrylaten als Vorprodukt ungeeignet, deshalb werden höher molekulare Bausteine, sogenannte Phenolharzvorkondensate verwendet. Die Härtung, d. h. die Überführung in den makromolekularen Zustand, die als Polyaddition bezeichnet wird, ist zu jedem beliebigen Zeitpunkt bei gewöhnlicher Temperatur unter Beifügung von Katalysatoren, z. B. Epichlorhydrin, möglich. Der Härtungsvorgang ist eine exothermische Reaktion, die drucklos und in offenen Formen durchgeführt werden kann, da keine flüchtigen Substanzen entweichen (PAQUIN, SCHULZ, KNOLLE). Die in der Patentschrift erwähnte außerordentlich gute Haftung an Glas, Porzellan und Metall brachte es mit sich, daß die Epoxydharze heute als Kleber und Bindemittel in der Industrie große Bedeutung erlangt haben. Das Verbinden zweier ungleicher Werkstoffe geschieht heute durch Kleber, die häufig die alten Methoden wie Schrauben, Nieten, Schweißen und Löten ersetzt haben. Spezielle Klebeverfahren zeichnen sich durch Einsparung von Materialkosten, Zeitaufwand und Einfachheit der praktischen Durchführung aus. In Europa sind die Epoxydharze unter dem Namen Araldit der Firma Ciba AG und als Epon, Epicote der Firma Shell Chemical Corporation in den angelsächsischen Ländern im Handel eingeführt.

5. DIE ANWENDUNG VON EPOXYDHARZEN IN DER INDUSTRIE

Der Anwendungsbereich in der Industrie ist mannigfaltig. Äthoxylinharze = Epoxydharze werden wegen ihrer minimalen Schrumpfung, guten elektrischen Eigenschaften, hervorragenden Haftfähigkeit als Gießharze und Modellkörper, als Bindemittel zur Verklebung zahlreicher Stoffe und als Lackharze verwendet. Wegen sei-

ner hervorragenden Haftung an Glas, Porzellan und Metall, wie schon CASTAN in seiner Patentschrift erwähnte, wird Araldit als Bindemittel sehr häufig verarbeitet. Der Vorteil der Verbindung durch Kleber besteht nach EPSTEIN und BRENNER in folgenden Punkten:

1. gleichmäßige Spannungsverteilung über die ganze verklebte Fläche,
2. glatte Oberfläche, im Gegensatz zu Nieten und Schrauben,
3. zusätzliche Abdichtung.

MEYERHANS weist auf die Vorteile von Araldit als Klebemittel hin, da im Gegensatz zu anderen Harzen zum Aushärten kein Druck nötig ist und bei der Aushärtungsreaktion keine flüchtigen Bestandteile frei werden. Nach TRIETSCH haben die Äthoxylharze folgende Eigenschaften:

1. Härtung ohne Abspaltung flüchtiger Substanzen
2. Geringer Schwund bei der Härtung
3. Außerordentlich gute Haftfestigkeit auf fast allen Werkstoffen
4. Hohe mechanische Güte und sehr gute chemische Beständigkeit des ausgehärteten Harzes.

Nach TRIETSCH und MEYERHANS überwiegt bei den heiß härtenden Bindemitteln die Haftfestigkeit auf vielen Werkstoffen gegenüber der mechanischen Festigkeit des Bindemittels in sich. Zur Erzielung der optimalen Festigkeit soll daher der Kunstharzfilm möglichst dünn sein, etwa 0,05 - 0,15 mm. BRENNER gibt 0,1 - 0,2 mm Dicke des Klebefilms an. TRIETSCH und MEYERHANS nennen als Zugfestigkeit bei Araldit heißhärtend einen Wert von 2,5 - 3,5 kg/mm² und bei Araldit kalthärtend von 0,7 - 2,2 kg/mm². Beide Autoren geben an, daß Araldit alterungsbeständig ist. Zwar stellt sich ein geringer Abfall von Zugfestigkeit ein, der aber abhängig ist vom verbundenen Werkstoff und den Spannungen, die durch verschiedene Wärmeausdehnungskoeffizienten auftreten. Grundsätzlich kann nach diesen Autoren mit einem Dauerwert von rund 75 % der Ausgangszugfestigkeiten gerechnet werden. Das Verbinden von Glas und Keramik untereinander oder mit Metallen bereitet gewisse Schwierigkeiten. So berichtet MOSER, daß Klebemittel zum Kleben von Glas mit Glas oder Glas mit anderen Stoffen gewisse chemische und physikalische Eigenschaften erfordern. Besonders erwünscht sind Elastizität des Klebers, geringe Schrumpfung bei der Aushärtung. Sprödigkeit und übergroße Schrumpfung des Klebers können zu Sprüngen im Glas führen. Glas hat die Eigenschaft, leicht Feuchtigkeit an seiner Oberfläche anzuziehen und dieser Faktor macht das Kleben auf der Glasoberfläche zu einem Problem. Ein idealer Glaskleber soll nach MOSER bei Zimmertemperatur und normalem Preßdruck bei festem Aufeinanderliegen aushärten. Bei heißhärtenden Klebern muß der Abkühlungsvorgang auf Zimmertemperatur kontrolliert vor sich gehen, da abrupter Temperaturwechsel zu Sprüngen im Glas führen kann. Epoxydharzkleber haben in den letzten Jahren bei der Verbindung von Glas mit Glas oder mit anderen Stoffen sich gut be-

währt. Kalthärtende Kleber haben eine Farbe von bernsteinfarben bis farblos und erfordern beim Kleben lediglich Kontakt. Die Klebkraft beläuft sich auf 500 - 200 p. s. i. ($35 - 14 \text{ kg/cm}^2$). Bei niederen Temperaturen ($0 - 20^\circ\text{C}$) werden sie aber spröde, was sich durch Absplittern von der Glasfläche bemerkbar macht. MEYERHANS betont, daß beim Verbinden von verschiedenen Metallen deren lineare Wärmeausdehnungszahlen zu berücksichtigen sind. Beim Erkalten zieht sich der Werkstoff mit der größeren Wärmeausdehnungszahl mehr zusammen als derjenige mit der kleineren. Dies führt zu Spannungen im verbundenen Werkstück nach dem Erkalten. Das Verbinden von Metall mit keramischen Werkstoffen bereitet manche Sorge, weil die Differenz der linearen Dehnungszahlen noch größer ist und die Festigkeit des keramischen Materials geringer ist, als die des Metalls. Nach seiner Meinung hat sich Araldit zum Verbinden von Metallklemmen mit Keramikteilchen für elektrotechnische Installationsartikel sehr gut bewährt, da die hier in Frage stehenden Ausmaße der Verbindungsflächen gering sind. De BRUYNE und HOUWINK beschreiben die Wirkung des ungleichen Wärmeausdehnungskoeffizienten bei Verklebungen von Metall mit Glas durch Araldit. Es treten infolge der inneren Spannungen Spaltbrüche parallel zur Oberfläche des Glases auf. In einer späteren Veröffentlichung zählt MEYERHANS als Nachteil der Epoxydharze die zu hohen linearen Wärmeausdehnungszahlen und die zu hohe Wasseraufnahme auf. Nach seiner Ansicht werden heißhärtende Bindemittel dort angewendet, wo gleichartige oder in ihrer Wärmeausdehnung übereinstimmende Werkstoffe zu verbinden sind. Wärmeempfindliche und keramische Werkstoffe oder solche mit verschiedener Wärmeausdehnung werden vorteilhaft mit kalthärtenden Bindemitteln geklebt, die in ausgehärtetem Zustand flexibel sind. MEYERHANS berichtet über gute Erfahrungen bei der Verleimung von Keramikteilchen mit Metall durch warmhärtendes Araldit, wobei die zu klebenden Teile nur punktförmig mit Araldit bestrichen werden. Die Beständigkeiten von Araldit Typ I gegen Wasser von 20° und 90° prüften MEYERHANS, TRIETSCH und ERNST. Sie stellten folgenden Abfall der Zugfestigkeit bei Lagerung in Wasser fest:

Temp. 0°C	Lagerungsdauer Tage	Abfall der Zug- festigkeit um
20°	30	10 %
90°	30	37 %
90°	90	40 %
90°	180	41 %

6. DIE ANWENDUNG VON EPOXYDHARZEN IN DER ZAHNHEILKUNDE

Die ursprünglich von P. CASTAN als Prothesenmaterial gefundenen Epoxydharze fanden für den erwünschten zahnärztlichen Zweck keine Verwendung. Erst Jahre später kehrten sie in den zahnärztlichen Anwendungsbereich zurück.

TITKEMEYER berichtet 1951 über die Verwendung von Araldit Typ XV als Einbrennlack bei der Fertigung von kunststoffarmierten Brücken und Einzelkronen. Ausgehend von der Tatsache, daß bei kunststoffverkleideten Brücken an der Trennlinie Metall - Kunststoff durch Kapillarspaltbildung unschöne Verfärbungen auftreten, versucht TITKEMEYER durch Einbrennlacke eine bessere Haftung von Kunststoff an Metall zu erzielen. Er verwendet Araldit flüssig vom Typ XV mit Beimischung von Titanoxyd oder Chromgelb als Färbemittel, um die Farbe des Decklackes zu variieren. Mittels eines Brennofens wird der Decklack bei 100°C 10 - 30 Min. aufgebrannt. Negative Erscheinungen seien bisher noch nicht aufgetreten. GATZKA gab 1953 einen vorläufigen Bericht über ein "Kunststofflot". Die wesentlichen Eigenschaften dieses Epoxydharzes sind nach des Autors Ansicht folgende:

1. Praktisch kontraktionslose Polymerisation ohne Abgabe flüchtiger Produkte,
2. innige Verbindung mit der Werkstoffoberfläche, wobei die Harze kapillar in feinste Spalten einzudringen vermögen,
3. sie sind völlig ungiftig, geruch- und geschmackfrei, ohne nennenswerte Wasseraufnahme und unempfindlich gegen Lösungsmittel,
4. bemerkenswerte Festigkeit.

Mittels Prüfstäben aus keramischer Masse, die vor der Verleimung und nach der Verleimung mit dem Harz auf ihre Biegefestigkeit untersucht wurden, stellte er die Tatsache fest, daß die Werte der geleimten Stäbe zum Teil erheblich über denen der Originalfestigkeit lagen. Als Erklärung gibt er die Zugfestigkeit des Harzes an, die über der der keramischen Werkstoffe liegt, vor allem aber aus der Haftung des Harzes an der Werkstoffoberfläche. Bei einem Großteil der Versuche hat sich die Klebefuge nicht gelöst, sondern es ist ein neuer Bruchspalt im Keramikmaterial entstanden. Im weiteren gibt GATZKA Anleitungen zur praktischen Anwendung, z. B. brennt er Pontikansätze, die an Porzellanlangstiftzähne "angelötet" werden. Wegen der guten Haftfähigkeit wurden die Epoxydharze als Wurzelfüllmaterialien verwendet. SCHROEDER führte die Epoxydharze als Wurzelfüllmaterial (AH 26) ein und berichtete über die bessere Abschlußdichtigkeit und Wandhaftung gegenüber anderen Wurzelfüllmaterialien. Die Ursache liegt in der Fähigkeit des Harzes, kapillare Spalträume zu durchsetzen. Die Gewebsverträglichkeit wird aufgrund längerer Tierversuche und eines großen klinischen Krankengutes mit histologischen Untersuchungen bejaht. Auch KNOLLE beurteilt die Gewebsverträglichkeit von Epoxydharzen - hier AH 26 - an Hand von tierexperimentellen Untersuchungen als günstig. Die erste negative Stellungnahme über die Klebefähigkeit von Araldit veröffentlichte TITKEMEYER. Seine Beobachtungen mit derartigen kunststofflichen "Loten" mahnen zur Zurückhaltung, bis klinische Untersuchungsergebnisse über mehrjährige Erfahrungen vorliegen. Er berichtet, daß derartige Bindemittel in Modellversuchen hinsichtlich ihrer mechanischen Haftqualitäten ausgezeichnete Ergebnisse aufweisen. Porzellan-zähne, die mit Araldit an Metallplättchen angeleimt wurden, lösten sich beim gewaltsamen Abreißversuch nicht an der

Klebefläche, sondern nur dadurch, daß eine dünne Porzellanschicht mit abriß und am Bindemittel haften blieb. Dieses Ergebnis veranlaßt TITKEMEYER, bei Brücken und Metallplatten Porzellanfacetten auf die modellierte Metallrückfläche mit Araldit aufzukleben. Dabei wurde bewußt auf Vernieten bzw. Befestigung mit Paladon verzichtet. Die Ergebnisse waren nach einigen Monaten Tragzeit der Prothesen und Brücken bereits derart, daß der Autor sehr bald zu den bisherigen Befestigungsarten zurückkehrte. Mehr als die Hälfte derart festgeleimter Facetten lösten sich im Munde; hier aber in keinem Fall durch Bruch des Porzellans sondern durch Nachlassen der Klebkraft. Außerdem berichtet TITKEMEYER, daß die "Lote" die Porzellanmasse an der Klebstelle bräunlich verfärbten, was der Ästhetik nicht gerade dienlich sei. Nach Angaben des Herstellers zeigt Araldit Typ I nach Lagerung in Wasser bei 20°C nach 30 Tagen einen Festigkeitsabfall von 10 % und Araldit Typ XV einen Abfall der Zugfestigkeit von anfänglich 2,96 - 3,35 kg/mm², nach 10-tägiger Aufbewahrung in Wasser auf 2,52 - 3,08 kg/mm² und nach 30 Tagen Lagerung in Wasser bereits auf 1,91 - 2,92 kg/mm². Als weiteren Nachteil nennt er die Unmöglichkeit, derartige Kleber im Munde zu härten. BOWEN prüfte ein kalthärtendes Epoxydharz auf seine Verwendung als Füllmaterial. Feines Porzellanmehl und gebranntes SiO₂ dienten als Füllstoff. Mit dieser Mischung konnten folgende Eigenschaften als Füllungsmaterial erreicht werden:

1. die thermische Expansion ist gleich der der Zahnschubstanz,
2. die Adhäsion an Dentin ist gut,
3. Farbbeständigkeit,
4. augenscheinliche Festigkeit und Unlöslichkeit im Mundmilieu,
5. keine orale Toxizität.

ÖSTLUND und ÅKESSON berichten über gute Erfahrungen mit Epoxydharzen als Modellmaterial. Hervorgehoben werden die minimale Schrumpfung (0,027 %), die große Oberflächenhärte und Bruchfestigkeit gegenüber Modellgips. Eine Verwendung als Abdruckmaterial in Verbindung mit anderen Materialien scheidet nach ihren Erfahrungen wegen der Feuchtigkeit, die eine Härtung verhindert, aus. FITZROY, SWARTZ und PHILLIPS untersuchten die Haftfähigkeit, Klebestärke, Wasseraufnahme und Wasserlöslichkeit der Epoxydharze. Die Haftfähigkeit wurde durch das Eindringen von radioaktiven Ionen in den Spalt zwischen Harz und Metall gemessen. Nach 8 Wochen Lagerung in der radioaktiven CaCl₂-Lösung konnte eine geringe Infiltration des Isotops zwischen Verblendung und Gold gemessen werden. Die Klebkraft wurde mittels Abreißversuchen geprüft. Auch hierbei erfolgte eine Trennung von verleimtem Gold und Porzellan durch Ausreißen von Porzellan. Die Klebefuge blieb intakt. Die Wasseraufnahme erfolgte bei Epoxydharzen langsamer als bei Akrylaten. Nach 150 Tagen hatten die Epoxydharze den gleichen Prozentsatz der Wasseraufnahme wie die Akrylate erreicht. Die Ergebnisse der Wasserlöslichkeit erfüllen die Bedingungen, die in der Spezifikation Nr. 12

der "American Dental Association" für die Wasserlöslichkeit von zahnärztlichen Kunststoffen gestellt werden. SCHWINDLING und REICHERT prüften die Haftfestigkeit von Araldit 106 bei der Kombination von Kunststoff - Metall. Als Kunststoff diente Plexiglas, als Metall V₂A-Stahl. Der Querschnitt der Prüfkörper betrug 5 x 20 mm, was 1 cm² ergibt. Die Haftfestigkeit wurde als Zugfestigkeitswert in der Zerreißmaschine bestimmt. Dann wurden die Prüfkörper in der Reihenfolge Plexiglas - Araldit - Metall - Araldit - Plexiglas verklebt und nach trockener Lagerung von drei Tagen erfolgte die Klebkraftprüfung. Dabei wurde für Araldit ein Wert von 38,9 kg/cm² ermittelt. Bei höherer Aushärtungstemperatur wurde ein Wert von 72,5 kg/cm² erzielt. In einer weiteren Versuchsserie wurden die gleichen Versuchskörper in Wasser gelegt und der Einfluß von Feuchtigkeit auf die Haftfestigkeit während eines Zeitraumes von 60 Tagen untersucht. Das Ergebnis zeigt, daß der Ausgangswert bei trockener Lagerung nicht aufrechterhalten wurde. Der Mittelwert lag nach 60-tägiger Lagerung bei ca. 35 kg/cm². SCHWINDLING und REICHERT schließen daraus, daß die Anwendung von Araldit aufgrund der Meßergebnisse als Befestigungsmittel nicht in Frage kommt, da das Nachlassen der Klebkraft durch den Einfluß von Feuchtigkeit nicht zu verhindern ist.

KAPSIMALIS untersuchte die Farbbeständigkeit von Epoxydharzen nach A. D. A. Spezifikation Nr. 12; er stellte fest, daß Prüfkörper aus Äthoxylinharz sich unter UV-Lichtbestrahlung verfärbten und dunkler wurden. Ebenso traten Verfärbungen durch Lippenstift und Kaffee auf, dagegen konnte keine Einwirkung von Zigarettenrauch festgestellt werden. In einer neueren Arbeit befaßte sich KRAMANN mit Klebeverbindungen bei der Herstellung festsitzenden Zahnersatzes. Er prüfte den Einkomponenten-Kleber "Epilox EK 10" der Leuna-Werke. Bei diesem Epoxydharz, das in Stangen- oder Pulverform geliefert wird, ist der Härter schon enthalten. Der Erweichungspunkt liegt bei 65 - 75°C, die Aushärtung erfolgt nach längerer Erhitzung über 120°C. Die Fugendicke soll nach Angaben des Herstellers 0,06 - 0,15 mm betragen. Die Zugfestigkeit beträgt bei Verleimung von Stahl gegen Stahl bei EK 10 72,5 kg/cm². Lösungsversuche über eine Woche in Wasser und Alkohol ergaben keinen Hinweis auf Löslichkeit.

C) EIGENE VERSUCHE

Aus der Vielzahl der angebotenen Industriebinder wählten wir zwei Kleber aus: Araldit B CT 200 mit Härter HT 901 der Firma Ciba und Uhu-plus, ein Zweikomponentenkleber auf Aralditbasis.

Diese Kleber wurden auf ihre Haftintensität geprüft, insbesondere berücksichtigten wir die Verwendbarkeit im Mund, unter feuchten Bedingungen beim Verbinden von Porzellan mit Gold. Zum Vergleich wurden die bisher in der Zahnheilkunde verwendeten Befestigungsmittel wie Phosphatzement (de Trey), Palavit (Kulzer) und Resinzement (Ivoclar) den gleichen Versuchsbedingungen unterworfen.

1. PRÜFKÖRPER

Um die Haftfähigkeit eines Bindemittels zu erproben, verwendeten wir Porzellanscheiben von 20 mm Durchmesser und 10 mm Dicke. Diese Scheiben waren vakuumgebrannt und an ihrer Fläche leicht aufgeraut, d. h. die Oberflächen hatten keinen Hochglanzbrand ⁴⁾. Der andere Teil der Prüfkörper bestand aus Messingbolzen, die 20 mm lang waren und 8 mm Durchmesser hatten. Sie wurden von einer Messingstange abgedreht, wobei man die Kanten nicht abfeilte. Dadurch erhielten wir einen Durchmesser von genau 8 mm.

Die Messingbolzen hatten an der einen Seite eine 2 mm starke Bohrung, die ca. 3 mm vom Ende entfernt quer zur Bolzenachse verlief. Sie diente später zur Befestigung der Aufhängung für die Belastungsapparatur. Auf die andere Seite der Messingbolzen wurde ein 0,6 mm dickes Goldplättchen aus einer Goldplatinlegierung mit gleichem Durchmesser aufgelötet. Dieses Goldplättchen hatte die Aufgabe, der wirklichen Situation, d. h. Goldrückenplatte und Porzellanfacette als Verblendung, möglichst nahezukommen. Eventuell entstehende Oxydationen oder frei werdende chemische Verbindungen beim Klebvorgang, die sich auf der Messingoberfläche hätten bilden können, sollten durch das Goldplättchen von vornherein ausgeschlossen werden. In diese Goldplättchen wurden mit einem Rosenbohrer Größe 2 fünf 0,3 - 0,4 mm tiefe Vertiefungen hineingebohrt, die als zusätzliche Retentionen dienten. Außerdem säuberten wir vor jedem Klebvorgang die Porzellan- und Goldoberfläche mit feinen Sandpapierstreifen. Unmittelbar vor dem Bestreichen der Prüfkörper mit dem Klebemittel entfetteten wir beide Oberflächen von Porzellan und Metall mit reinem Alkohol. Die Verklebung von Metallstab und Porzellankörper fand in folgender Weise statt: Beide Teile wurden mit dem Bindemittel bestrichen und zusammenfixiert. Die Fläche der Klebefuge lag im rechten Winkel zur Längsachse der Prüfkörper. Während des Aushärtungsvorganges wurden sie mit 1 kg/cm² belastet. Den seitlich herausgepreßten Überschuß des Bindemittels entfernten wir nach vollständiger Abbindung des zu prüfenden Befestigungsmittels.

⁴⁾ Diese Prüfkörper wurden von der Firma: Zahnfabrik Bad Nauheim hergestellt.

2. ABREISSAPPARATUR

Auf einem 50 cm langen und breiten quadratischen Eisenrahmen als Boden waren zwei 80 cm lange, 4 cm breite und 0,5 cm dicke Eisenbänder aufgeschweißt, die in der Höhe in spitzem Winkel sich trafen und zusammengeschweißt wurden. 15 cm unterhalb der Spitze war ein starker Querband gleicher Stärke in der Gabelung befestigt. In der Mitte des Querbandes befand sich eine 10 mm große Bohrung. Sie diente zur Aufhängung und Befestigung der Prüfvorrichtung. Die eigentliche Abreißapparatur (Bild 1) bestand aus einer 10 x 10 cm großen Eisenplatte mit einer 10 mm großen Bohrung in der Mitte. Diese Platte war an den vier Ecken durch 1 mm dünne Stahlseile aufgehängt. Die vier Drähte liefen ca. 6 cm über dem Mittelpunkt der Platte zusammen durch ein Röhrchen, in dem sie fixiert und zusammengelötet wurden. Dadurch sollte die waagerechte Ebene der Plattform gegeben sein. Im oberen Teil des Röhrchens befand sich eine quer zur Längsachse verlaufende Bohrung. Durch diese Öffnung lief ein kräftiger Ring. Mittels zweier ineinanderhängender Ringe war dann die ganze Vorrichtung am Querband des Gerüsts aufgehängt. Die Befestigung und die ineinandergreifenden Ringe erlaubten ein Auspendeln und Insichdrehen um die eigene Achse der Abreißapparatur bis zu gewissen Grenzen. Diese Grenzen waren durch den Anschlag der Ringe aneinander gegeben.

Der eigentliche Abreißvorgang verlief folgendermaßen:

Durch die Bohrung der aufgehängten Eisenplatte wurde der aufgeklebte Metallbolzen gesteckt, so daß der Porzellankörper auf die Eisenplatte zu liegen kam. Als Puffer zwischen Porzellankörper und Eisenplatte diente ein dünner Gummiring mit einer größeren Öffnung als der Durchmesser des Metallbolzens. Unterhalb der Eisenplatte ragte derjenige Teil des Metallbolzens heraus, der die Querbohrung trug. In diese steckte man einen genau passenden Stahlstift und hängte daran die Belastungsbühne auf. Diese Bühne wurde solange fortlaufend mit 0,5 kg belastet, bis sich Porzellan und Metallkörper trennten. Die Freiheit der Bewegungen und Drehung der Belastungsbühne wurden nach anfänglichem Auspendeln eingeschränkt, um Scherkräfte und Biegeanspruchung der Klebefuge auszuschalten. Das Gesamtgewicht der Belastung bis zur Trennung der Klebefuge ist dann die Kraft, die nötig ist, die Klebkraft eines Bindemittels aufzuheben. Die dazu benötigte Kraft rechneten wir in kg/cm^2 um.

3. DIE VERWENDETEN KLEBSTOFFE

a) Phosphatzement

Das Pulver besteht hauptsächlich aus Zinkoxyd mit Zusätzen von Magnesium- und Siliziumoxyd. Es wird mit Orthophosphorsäure als Flüssigkeit vermenget und erhärtet.

b) Palavit

ist ein selbstpolymerisierender Kunststoff auf der Basis der Akrylsäureester.

c) Resinzement

ist ein copolymerer kaltpolymerisierender Kunststoff, der mit einer Flüssigkeit (Monomer) teigig angerührt wird und schnell erhärtet. Die nähere Zusammensetzung ist Fabrikgeheimnis.

d) Warmhärtendes Epoxydharz

Araldit B CT 200 mit Härter HT 901 ist ein lösungsmittelfreies und bei Raumtemperatur festes Epoxydharz, das in der Wärme nach Zugabe des Härters HT 901 unter einfachen Arbeitsbedingungen blasenfrei verarbeitet werden kann. Eine Anwendung von Druck bei der Härtung ist nicht nötig, da keine flüchtigen Substanzen während des Härtungsvorganges abgespalten werden. Die Harzmasse ist bei Temperaturen über ca. 110°C sehr dünnflüssig. Die gründliche Vermischung von Harz und Härter soll bei $125 - 130^{\circ}\text{C}$ erfolgen, da der Härter erst bei dieser Temperatur rasch und vollständig schmilzt. Das Mischungsverhältnis zwischen Harz und Härter beläuft sich auf 30 Gewichtsteile Härter zu 100 Gewichtsteilen Harz. Als Härtungstemperatur nahmen wir 100°C über 12 Stunden an. Die Abkühlung auf Zimmertemperatur ging in 2 bis 3 Stunden im Wärmeofen vor sich. Die Verarbeitungszeit liegt bei 120°C für ca. 60 Minuten. Die Wärmeausdehnungszahl von Araldit beträgt $60 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$.

e) Kalthärtendes Epoxydharz

Uhu-plus ist ein kalthärtender lösungsmittelfreier Klebstoff auf Epoxydharzbasis. Er besteht aus zwei Komponenten, dem Binder und dem Härter, die beide in pastöser Form erhältlich sind. Beim Mischen beider Komponenten entsteht ein hochmolekularer Kleber. Die Aushärtung kann auch bei höherer Temperatur (180°C) erfolgen. Dadurch wird die Aushärtungszeit herabgesetzt und die Festigkeit der Verbindung erhöht. Umsetzungs- oder Spaltprodukte entstehen dabei nicht. Der Kleber härtet ohne Schrumpfung. Der ausgehärtete Klebstoff ist geruch- und geschmackfrei. Das Mischungsverhältnis ist 1,2 g Binder und 1 g Härter. Die Härtung erfolgt bei 20°C in 24 Stunden, bei 180°C in 10 Minuten. Beim Verkleben spröder Materialien oder Materialien mit ungleichen Wärmeausdehnungszahlen wird eine Mehrdosierung des Härters 1,4 g zu 1,2 g Binder empfohlen. Die Wärmeausdehnungszahl beträgt $90 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$. Während der Aushärtung soll nach Angaben des Herstellers Feuchtigkeit unbedingt ferngehalten werden.

4. ERSTE VERSUCHSREIHE: ABREISSVERSUCHE NACH TROCKENER LAGERUNG DER GEKLEBTEN VERSUCHSKÖRPER

Wir verarbeiten alle Kleber nach den Vorschriften der Hersteller. Zunächst wurde in jeder Versuchsserie mit je 20 Probekörpern die Haftfestigkeit in trockenem Milieu geprüft. Die Versuchskörper hatten einen Querschnitt von 50 mm^2 . Von den fünf geprüften Haftmitteln wurden vier unter Raumtemperatur aufgeklebt. Nur Araldit B (CT 200) mit Härter HT 901 benötigte zur Aushärtung eine Temperatur von 100°C über 12 Stunden. Dazu wurden die gereinigten und entfetteten Metall- und Porzellankörper in einem Trockenofen auf 125°C erwärmt. Die erwärmten Oberflächen wurden mit dem flüssigen, ebenfalls auf 125°C erhitzten Harz und beigefügtem, gelöstem Härter bestrichen und zusammengeklebt. Tabelle 1 zeigt eine Zusammenstellung der Haftwerte in trockenem Milieu bei Aushärtung unter 1 kg/cm^2 Druck. Die dickgezogene Linie gibt die Durchschnittswerte an, darüber liegen die Maximal-, darunter die Minimalwerte. Die schraffierte Zone deutet den Streubereich der Einzelmessungen an. Trotz größter Sorgfalt bei der Herstellung der Prüfkörper und Verarbeitung des Klebers war es nicht möglich, den Streubereich einzuschränken. Erfahrungsgemäß streuen Zerreißversuche mit Kunststoffen immer sehr stark (SCHWINDLING und SCHWICKERATH).

Tabelle 1 zeigt einen Durchschnittshaftwert bei Phosphatzement von $7,61 \text{ kg/cm}^2$, 3 Stunden nach dem Aufkleben des Versuchskörpers. Eine längere Härtingszeit verringerte die Haftung des Zementes. Als Durchschnittswert der Klebkraft zeigten Palavit $18,36 \text{ kg/cm}^2$, Resinzement 110 kg/cm^2 , Araldit B 108 kg/cm^2 und Uhu-plus $124,28 \text{ kg/cm}^2$. Die angegebenen Werte rechneten wir auf kg-Belastung pro 1 cm^2 um.

Die Art des Abrisses in der Klebefuge zeigt bei Phosphatzement, Palavit, Resinzement und Uhu-plus, daß die Trennung im Bindemittel selbst stattfand. Reste des Klebemittels blieben sowohl auf der Goldfläche als auch auf der Porzellanfläche haften. Bei Araldit B (CT 200) gab es keine Trennung in der Klebefuge. Es wurden jedesmal mehr oder minder große Porzellanteile aus dem Prüfkörper mit herausgerissen (Bild 2). Diese Splitter waren bis zu 1 mm dick und hatten 5 - 8 mm Durchmesser. Sie blieben an der Goldfläche haften. Eine Trennung der Splitter von Gold war nur durch Erhitzen über einer offenen Flamme möglich. Da die Trennung nicht im Klebematerial selbst sondern im Porzellan erfolgte, kann der gewonnene Wert der Abreißversuche nicht als Maß der Klebfestigkeit von Araldit B (CT 200) angesehen werden (Mittelwert 108 kg/cm^2). Zum Teil ist dieser Mittelwert noch erheblich unterschritten worden (60 kg/cm^2). Auch dabei wurden Porzellan splitter ausgerissen. Auffälligerweise wurden andere Klebmittel z.B. Resinzement bei weitaus größerer Beanspruchung (Maximalwert bei 166 kg/cm^2) völlig glatt vom Porzellan getrennt, ohne auch nur kleinste Keramikpartikelchen herauszubringen.

5. ZWEITE VERSUCHSREIHE: ABREISSVERSUCHE NACH LAGERUNG DER VERSUCHSKÖRPER IN WASSER

Diese bisher beschriebenen Versuche stellten nur eine Vorprüfung dar, da die Ausführung in trockener Umgebung geschah. Ausschlaggebend für die Verwendung in der Zahnheilkunde ist aber die Prüfung in feuchtem Milieu. Deshalb wurden weitere Versuchsreihen gleicher Art mit je 20 Versuchskörpern für jeden Kleber unter den gleichen obengenannten Bedingungen angelegt, wobei die Versuchskörper nach der Aushärtung des Klebers verschieden lang in normalem Leitungswasser bei Zimmertemperatur gelagert wurden. Nach 10, 20, 40 und 60 Tagen Liegedauer wurden sie aus dem Wasser entfernt, abgetrocknet und unmittelbar darauf abgerissen. Phosphatzement und Palavit erwiesen sich unter feuchten Bedingungen als Klebstoffe ungeeignet, da sie sich nach 10 Tagen Lagerung in Wasser schon beim Einspannen in die Abreißapparatur vom Porzellan ablösten. Es konnten daher keine Versuche von diesen beiden Stoffen gemacht werden.

Den Einfluß von Feuchtigkeit auf die Klebkraft von Resinzement zeigt Tabelle 2.

Die Klebkraft sinkt von 110 kg/cm^2 Durchschnittswert bei trockener Lagerung auf $14,6 \text{ kg}$ nach 60-tägiger Lagerung in Wasser. Die Trennung erfolgte teils durch Abriß des Resins von der Gold-, meistens aber von der Porzellanoberfläche. Auf der Abbildung zeigt die dick gezeichnete Linie den Mittelwert. Ober- und unterhalb davon sind die Grenzwerte miteinander verbunden.

Den Einfluß von Feuchtigkeit auf die Klebkraft von warmhärtendem Epoxydharz (Araldit B) zeigt Tabelle 3.

Die Herstellung der Versuchskörper und die Verwendung des warmhärtenden Araldits entsprachen der ersten Versuchsreihe. Auch die Aushärtung erfolgte über 12 Stunden bei 100°C im Trockenofen. Nach 3- bis 4-stündiger Abkühlung auf Raumtemperatur wurde der Überschuß seitlich der Metallbolzen vorsichtig mit einem Fissurenbohrer entfernt. Nach 3 Tagen legten wir die aufgeklebten Prüfkörper ins Wasser und bewahrten je 20 bei Raumtemperatur 10, 20, 40 und 60 Tage auf.

Obwohl bei Araldit die anfänglichen Klebeergebnisse in trockenem Zustand sehr gut waren und der Abriß nie in der Klebefuge stattfand, sondern immer im Porzellan, zeigte sich doch bei Lagerung in Wasser ein starker Abfall der Klebkraft. Während bei Abriß in trockenem Zustand die herausgerissenen Porzellanteile die gesamte Goldoberfläche des Metallkörpers bedeckten, zeigte sich bei 10, 20 bis 40-tägiger Lagerung in Wasser ein konzentrisches Eindringen von Feuchtigkeit in die Klebefuge. Die Metalloberfläche war nicht mehr völlig mit abgerissenem Porzellan bedeckt, sondern je nach Lagerungsdauer war in der Mitte der Metalloberfläche noch ein runder Kegel fest aufgeklebt; außen herum dagegen ein mehr oder weniger großer Kreis, in dem eine Trennung in der Klebefuge stattgefunden hatte. Dies zeigt, daß das Wasser von allen Seiten in den Klebespalt einzudringen vermag.

Aralditreste blieben sowohl am Gold wie am Porzellan kleben. Bei 60-tägiger Lagerung wurde kein Ausreißen von Porzellan mehr beobachtet. Die Adhäsionskraft des Aralditklebers fiel von 108 kg/cm^2 bei trockenem Abriß auf 10 kg/cm^2 nach 60-tägiger Lagerung in Wasser. Diese Werte geben den Mittelwert aus 20 Versuchen an. Bei hochglanzpolierten zusammengeklebten Gold- und Porzellanoberflächen rissen in trockenem Zustand ebenfalls Porzellankegel aus, während nach 20-tägiger Lagerung in Wasser eine glatte Trennung in der Klebefuge stattfand. Dabei verringerte sich auch die Klebfestigkeit. Den Einfluß von Feuchtigkeit auf die Klebkraft von kalthärtendem Epoxydharz (Uhu-plus) zeigt Tabelle 4. Die Anzahl und Herstellung der Versuchskörper bei Verwendung von Uhu-plus entsprach der ersten Versuchsreihe. Porzellan und Metalloberfläche wurden mit feinem Sandpapier gereinigt, mit Alkohol abgewaschen und beide Oberflächen mit Uhu-plus bestrichen, zusammengefügt und über Nacht bei Raumtemperatur ausgehärtet. Danach entfernte man mittels eines scharfen Stichels den seitlich herausgepreßten Klebstoffüberschuß. Die Versuchskörper wurden sowohl nach trockener Lagerung als auch nach 10-, 20- und 60-tägiger Lagerung in Wasser bei Raumtemperatur auf ihre Klebkraft geprüft. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 aufgeführt. Auch bei längerer Lagerung in Wasser konnte man nur eine geringfügige Verringerung der Klebkraft beobachten. Der Mittelwert sank von $124,28 \text{ kg/cm}^2$ bei trockenem Abriß auf 104 kg/cm^2 nach 60-tägiger Lagerung in Wasser ab. Trotz sehr hoher Belastung (157 kg/cm^2 Maximalwert) erfolgte die Trennung immer in der Klebefuge und niemals im Porzellan.

6. DRITTE VERSUCHSREIHE: DIE BEDEUTUNG UNTERSCHIEDLICHER WÄRMEAUSDEHNUNGSKOEFFIZIENTEN

Bei den Abreißversuchen mit Araldit B als Klebemittel und trockener Lagerung riß jedesmal eine Porzellanschicht mit heraus. Das Maximum lag bei 150 kg/cm^2 , das Minimum der Belastung, bei dem noch Porzellan mit herausriß, bei 50 kg/cm^2 . Die Zerreißfestigkeit für Porzellan wird bei $150 - 400 \text{ kg/cm}^2$ angegeben (Hütte). Auffälligerweise erfolgte bei unseren Versuchen die Trennung im Porzellan schon bei weit geringeren Belastungen. Aus dieser Tatsache, wie auch aus dem kegelförmigen Ausreißen aus dem Porzellan folgt, daß außer den Zugkräften noch andere Kräfte mitwirken müssen.

Bei unserer Versuchsanordnung achteten wir darauf, daß die Klebefuge in einem rechten Winkel zur Längsachse der Prüfkörper lag. Die Führung der Belastungsbühne verhinderte ein Dreh- und Biegemoment zur Versuchsachse, das die Klebefuge durch "Abwürgen" trennen könnte. Dadurch wirkten nur senkrecht zum Klebspalt gerichtete Kräfte. Falls Kerbspannungen, die bei unserer Versuchsanordnung mit zu berücksichtigen sind, als Ursache dieses Effektes anzuschuldigen wären, müßten ähnliche Erscheinungen auch bei anderen z. B. kalthärtenden Kle-

bern aufgetreten sein, was aber nicht der Fall war. So blieb nur die Annahme einer inneren Vorspannung im aufgeklebten Porzellankörper übrig (Bild 3), die sich der Zugspannung beim Abreißversuch überlagert. Bei Belastung wirken beide Kräfte zusammen und verfälschen den eigentlichen Wert der Klebkraft. Dadurch erfolgt ein frühzeitiges Ausreißen der Porzellanteilchen. Die Form der ausgerissenen Splitter bestärkte unsere Theorie. Sie sehen einem abgeflachten Kegelstumpf ähnlich, d.h. sie sind in der Mitte stärker als am Rand. Der Streubereich war bei diesen Versuchen erheblich größer als bei kalthärtendem Epoxydharz.

Als Erklärung kann folgendes dienen: Das Araldit B (CT 200) wird, wenn es geschmolzen ist, so dünnflüssig, daß es in die feinsten Poren und Öffnungen des Porzellans infolge Kapillarwirkung eindringt und nach Beendigung der Aushärtung erkaltet. Durch die unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten von Porzellan ($4,1 \times 10^{-6}$), dem Messingbolzen mit Goldplättchen ($\text{Gold } 14,4 \times 10^{-6}$, Messing ca. $17,5 \times 10^{-6}$) und Araldit (60×10^{-6}) entstehen beim Erkalten Spannungsunterschiede. Dabei ist zu beachten, daß das 0,6 mm dünne Goldplättchen kaum ins Gewicht fällt, sondern der Wert für Messing maßgebend ist. Auch liegt der Wärmeausdehnungskoeffizient von Araldit sehr hoch und die Flexibilität des ausgehärteten Klebers ist zu gering, um die unterschiedliche Kontraktion auszugleichen.

Messing besitzt einen viermal größeren Ausdehnungskoeffizienten als Porzellan. D.h. der Messingprüfkörper dehnt oder kontrahiert sich bei der Erwärmung oder Erkaltung viermal stärker als die Porzellanscheibe.

Da der Aralditkleber aber bei 100°C ausgehärtet ist und damit eine starke Verbindung zwischen Metall und Porzellan gegeben ist, so treten beim Erkalten Spannungen an den Stellen im Porzellanefüge auf, die von Araldit bedeckt sind. Dies ist genau der Bereich, in dem der Metallkörper aufgeklebt ist.

Zum Beweis dieser Arbeitshypothese wurden folgende Versuche unternommen:

a) Keramik

Zwei völlig plane Keramikplättchen aus dem Material der Porzellanprüfkörper (40 mm lang, 10 mm breit und 1 mm dick) zeigten, wenn man sie mit der Fläche aufeinander legte, keinen Spalt. Sie wurden nun auf gleich große und gleich dicke Messingplättchen mit Araldit geklebt und 12 Stunden bei 100°C ausgehärtet. Wenn man nun die aufgeklebten Porzellanplättchen mit der Fläche zusammenlegte und an einem Ende fixierte, zeigte sich, daß ein flächenförmiges Berühren nicht mehr möglich ist, da beide Plättchen durch die größere Kontraktion des Metalls sich - an der Porzellanseite konvex - gebogen hatten, so daß ein feiner Spalt entstand (Bild 4).

b) Glas

Bei einem weiteren Versuch wurden zwei Glasplättchen von 50 mm Länge,

10 mm Breite und 1 mm Stärke auf ein ebenso großes und dickes Messingblech mit Araldit B geklebt und 12 Stunden bei 100°C ausgehärtet. Während vorher beide Glasplättchen völlig eben mit der Fläche zusammenlegbar waren, beobachtete man nach dem Klebvorgang beim Aufeinanderlegen ebenfalls eine konvexe Krümmung. Auch entstanden eine Reihe von feinen Sprüngen im Glas, da durch die Biegung die Elastizitätsgrenze der Glasflächen überschritten wurde (Bild 5).

Diese Ergebnisse zeigen, daß Verbindungen von Metall (Gold) und Porzellan durch warmhärtende Äthoxylharzkleber wegen der unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten nicht verwendbar sind. Beim Erkalten kontrahiert der Werkstoff mit der größeren Wärmeausdehnungszahl stärker. Dies führt zu Spannungen im verbundenen Werkstück, wobei im spröderen Stoff Sprünge und Risse entstehen können.

Wie bei Araldit B CT 200 klebten wir mit Uhu-plus Glasplättchen gleicher Größe und Dicke auf Messingblech gleicher Stärke und ließen sie unter geringem Druck aushärten. Spaltbildungen und Sprünge im Glas konnten dabei nicht beobachtet werden. Das Volumen des Klebers bleibt während der Aushärtung konstant, es tritt keine Kontraktion ein. Dadurch entstehen auch keine Spannungen im verbundenen Werkstück.

7. KLINISCHE VERSUCHE

Neben den bisher beschriebenen Phantomversuchen führten wir auch klinische Versuche durch. Bei vier Patienten, die im Oberkiefer Brücken von Eckzahn bis ins Molarenggebiet bekamen, wurde Araldit B (CT 200) als Befestigungsmittel für Porzellanfacetten verwendet. Die dafür verwendeten Eckzähne und Prämolaren wurden ähnlich der Methode von MATHÉ präpariert und mit einer ca. 0,8 mm breiten facialen Stufe versehen, die weit in den approximalen Bereich hineinlief. Für die Porzellanfacette reservierten wir einen Raum, der approximal ca. 0,5 mm dick abschloß, facial ca. 1 mm breit war und cervical wie incisal durch Gold eingefast war.

Für diese Verblendungsfläche wurde eine Facette gebrannt und diese mit Araldit B (CT 200) bei 100°C unter geringem Druck eingeklebt und 12 Stunden lang ausgehärtet. In einem Fall beobachteten wir nach dem Abbinden des Harzes einen feinen Sprung längs durch die Verblendung. Beide Teile waren trotzdem fest in der Metallfassung verankert. Sie wurde, da der Sprung im Mund nicht sichtbar war, trotzdem eingesetzt.

Ergebnis der klinischen Versuche

Von sechs eingeklebten Porzellanfacetten fielen fünf nach drei Wochen bis sechs Monaten wieder heraus und mußten, sofern sie noch verwendungsfähig waren, mit einem anderen Befestigungsmittel wieder eingeklebt werden.

D) DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Das Hauptproblem der Verblendungstechnik in der Prothetik liegt in der Schwierigkeit, verschiedene Materialien, wie Kunststoff oder Porzellan, dauerhaft und fest an Metall zu binden, so daß eine Trennung oder Spaltbildung trotz dauernder Einwirkung von Feuchtigkeit, großen Temperaturintervallen, Belastungen verschiedener Richtung und Art und chemischen Agentien nicht eintritt. Diese Bindung soll im Durchschnitt nach ca. 10 bis 12 Jahren genauso bestehen, wie am ersten Tage der Herstellung der Krone oder Brücke. Um diese Aufgaben zu erreichen, wurde eine Reihe von Methoden entwickelt, wobei hauptsächlich Porzellan oder Kunststoff als Verblendmaterialien verwendet werden.

Eines der ersten Befestigungsmaterialien war der Phosphatzement. Zum Vergleich prüften wir die Haftfestigkeit von Zement an Gold und Porzellan. Unsere Ergebnisse liegen im Mittelwert bei $7,6 \text{ kg/cm}^2$. Diese Werte wurden in trockenem Milieu erzielt, dagegen ließ sich eine Prüfung in Feuchtigkeit nicht durchführen, da die Versuchskörper bei Lagerung in Wasser nicht zusammenkleben blieben.

Das Aufkleben von Porzellanzzähnen oder Schalen scheiterte in vielen Fällen an der mangelhaften Klebkraft des Zementes. So beschreiben WEISER, RANK u. a., daß die Porzellanfacetten, die nur an Zement gebunden sind, häufig herausfallen. RANK, LOEWENSTEIN, VOSS und VEST betonen, daß die Facette ringsum von Metall gefaßt sein muß, da nur mechanisch Retentionen ihre Haftung verbürgen. FALK und BERKSON betonen, daß die Klebkraft der Zemente nach der Erhärtung erlischt. Zu diesen Ergebnissen kamen auch die Untersuchungen von KNAPPWOST und SPANNER.

KNAPPWOST betont auch, daß die Löslichkeit des Zementes mit der Dicke der Klebefuge um ein Vielfaches zunimmt. HATTEMER gibt als Mittelwert von 30 Prüfungen die Haftintensität von drei Phosphatzementsorten zwischen $9,0 - 11,5 \text{ kg/cm}^2$ an. Nach STÜBEN und LOCKOWANDT liegt die Haftintensität des Zementes an Stahl unter 1 kg/cm^2 und an Dentinflächen zwischen $3,3$ und $5,9 \text{ kg/cm}^2$. Aus unseren Ergebnissen und den Angaben in der Literatur kann man sagen, daß der Phosphatzement als Klebemittel wegen seiner nachlassenden Haftfähigkeit und Löslichkeit im Wasser nicht in Frage kommt.

Auch die schnellhärtenden Kunststoffe auf Akrylatbasis erfüllten bei Prüfung ihrer Haftintensität in feuchtem, wässrigen Milieu nicht die in sie gestellten Erwartungen. Obwohl die Klebkraft des Kaltplast ungefähr das 2,5-fache des Phosphatzementes aufweist, konnten wir die Klebkraft von Palavit nach 10-tägiger Lagerung in Wasser nicht prüfen, da die Trennung in der Klebefuge bereits ohne Belastung erfolgte. Der zunehmende Abfall der Haftfestigkeit bei längerer Lagerung in Wasser bei Palavit, Paladur u. a. wurde auch von STÜBEN und LOCKOWANDT beobachtet. KETTERL schreibt, daß Palavit eine 3 x so große Haftfähigkeit wie Zement hat, aber bei Lagerung in Wasser Feuchtigkeit aufnimmt. Dies führt zur

Quellung und damit zu einem Nachlassen der Haftfestigkeit. Untersuchungen von BUONOCORE bestätigen diese Arbeiten. Die Verfahren, Kunststoff direkt auf das Metall zu pressen, um unter Druck die Haftung zu erhöhen (JANKE) brachten keine brauchbaren Ergebnisse (MATHE, SCHROEDER). Es entsteht nach einiger Zeit immer ein kappilarer Spalt. Der Verlust der Haftfähigkeit liegt daran, daß das Wasser eine stärkere Affinität zur Metallfläche als zum Kunststoff hat; es dringt zwischen die Flächen ein und trennt sie förmlich. Dies wurde auch bei den Versuchen von FITZROY, SWARTZ und PHILLIPS mit radioaktiven Kalzium-Chloridionen deutlich dargestellt. STRACK und KLUGHARDT machten verschiedene Ausdehnungskoeffizienten und innere Spannungen für das Ablösen des Kunststoffs von Metall verantwortlich. Daraus kann man den Schluß ziehen, daß unsere Kunststoffe unter Feuchtigkeitseinfluß keine Haftfähigkeit haben und nur mechanische Momente einen Halt bedingen.

Ebenfalls werden die speziell als Befestigungsmittel hergestellten Kunststoffpolymere, wie Grip- und Resinzement, in ihrer Klebfähigkeit durch das wässrige Milieueinflußt. Unsere Versuche über den Einfluß der Feuchtigkeit auf die Klebkraft von Resinzement bestätigen das. Der Haftwert sank im Durchschnitt von 110 kg/cm^2 auf 14 kg/cm^2 nach 60-tägiger Lagerung in Wasser ab. SCHWINDLING gibt einen Minimalhaftwert nach 60-tägiger Lagerung in Wasser von nur $20 - 30 \text{ kg/cm}^2$ gegenüber einem Minimalwert von ca. 80 kg/cm^2 bei trockener Lagerung an. PHILLIPS nennt den Resinzement besonders empfindlich gegen Feuchtigkeit, wobei die Haftfestigkeit verlorengeht.

Im Gegensatz zu den guten Erfahrungen, die mit den Epoxydharzen als Bindemittel in der Industrie gewonnen werden konnten, haben sie sich in der Zahnheilkunde nicht bewährt (TITKEMEYER, GATZKA). Bei einer Verwendung im Munde jedoch darf ein Bindemittel unter Feuchtigkeitseinwirkung kein oder nur ein geringfügiges Nachlassen seiner Klebkraft aufweisen (SCHWINDLING). Bei Abreißversuchen an den mit warmhärtendem Araldit B verleimten Probekörpern beobachteten wir, sowohl nach trockener, als auch nach kurzfristiger Lagerung in Wasser, keine Trennung innerhalb der Klebefuge, sondern ein Ausreißen des Porzellans. Erstaunlicherweise lag die dazu nötige Belastung weit unterhalb der Zerreißgrenze von Porzellan. Die Porzellananteile waren so fest mit dem Metall verbunden, so daß eine Trennung nur durch starke Erhitzung (300°C) erfolgen konnte. Bei längerer Lagerung in Wasser beobachteten wir ein vom Rande her konzentrisches Eindringen von Feuchtigkeit in die Klebefuge. Nach 60 Tagen war die Haftfestigkeit von Araldit auf 10 % des ursprünglichen Wertes gesunken. Dabei rissen auch keine Porzellansplitter mehr aus. Das Araldit löste sich glatt von der Goldoberfläche. Die gleichen Mißerfolge erlebten andere Autoren. TITKEMEYER und GATZKA untersuchten die Klebeigenschaften der Epoxydharze unter zahnärztlichen Gesichtspunkten und erzielten anfangs ausgezeichnete Erfolge. Die Haftung zweier verbundener Keramikstäbe war so stark, daß bei Belastung kein Bruch in der Klebefuge stattfand, sondern im Porzellan. Erst später trat infolge Wasserauf-

nahme ein Nachlassen der Klebkraft auf. Diese negativen Erfahrungen von GATZKA und TITKEMEYER stimmen mit dem Ergebnis von SCHWINDLING und REICHERT überein. Sie untersuchten Araldit 106 auf seine Klebeigenschaft und stellten fest, daß die anfänglichen hohen Haftfestigkeitswerte unter dem Einfluß von Feuchtigkeit herabgesetzt wurden.

Bei unseren klinischen Versuchen erlebten wir ebenfalls einen Mißerfolg. 5 von 6 mit Araldit B eingeklebte Porzellanfacetten fielen nach einer kurzen Tragzeit wieder heraus. In dieser Beobachtung werden wir von TITKEMEYER bestätigt. Auch bei ihm fielen nach kurzer Tragzeit der verblendeten Brücken und Kronen die eingeleimten Facetten heraus und mußten erneuert werden. KRAMANN berichtet in einer neueren Arbeit über gute Haftwerte bei dem Epoxydkleber Epilox EK 10. Bei Verleimung von Stahl auf Stahl treten Klebwerte von 75 kg/cm^2 auf. Allerdings wurde nicht geprüft, ob die längere Lagerung in Wasser einen Einfluß auf die Klebkraft hat.

Als Bindemittel wird Araldit in reichem Maße in der Elektroindustrie, Flugzeugbau und anderen Industriezweigen angewendet (ERNST, PLEINES, MEYERHANS u. a.). Aber auf diesem Gebiet sind Mängel bekannt geworden. Nach neueren Untersuchungen liegt der Prozentsatz der Wasseraufnahme bei den Epoxydharzen noch zu hoch (MEYERHANS). Die Herstellerfirma gibt bei 50-tägiger Lagerung in Wasser bei Raumtemperatur eine Gewichtszunahme von 0,4 % an. FITZROY u. a. haben bei einem amerikanischen Epoxydharz nach der gleichen Lagerung und Zeitdauer eine Gewichtszunahme von ca. 1,2 - 1,4 % festgestellt. Die Abnahme der Klebkraft bei Lagerung in verschieden temperiertem Wasser wird von MEYERHANS, TRIETSCH, ERNST u. a. angegeben. Die Berücksichtigung der verschiedenen Wärmeausdehnungskoeffizienten wird bei der Herstellung von Kronen und Brücken mit aufgebranntem Porzellan von allen Autoren als unumgänglich gehalten. Unsere Versuche zeigten, daß auch beim Verkleben von Gold und Porzellan mit Epoxydharzen unter hohen Polymerisationstemperaturen Spannungen beim Erkalten auftreten, die zu Brüchen oder Sprüngen im Porzellan führen können. Die Werte, die bei der Prüfung der Haftfestigkeit von Araldit B in trockenem Milieu gefunden wurden, entsprechen nicht der wahren Klebkraft des Harzes, die viel höher liegt ($2,5 - 3,5 \text{ kg/mm}^2$ - TRIETSCH $250 - 350 \text{ kg/cm}^2$). Der in die feinsten Poren des Porzellans eingedrungene Kleber kontrahiert bei der Abkühlung stärker als der Keramikkörper. Dabei entstehen innere Spannungen, die die wirklichen Klebkraftwerte verfälschen.

Beim Verbinden von Metall und keramischen Teilen steht auch die Industrie vor noch nicht gänzlich gelösten Problemen. So weisen MEYERHANS, MOSER, De BRUYNE u. a. auf die Schwierigkeiten beim Verkleben von Metall und Glas hin. Insbesondere heißhärtende Kleber erfordern hohe Härtungstemperaturen, wobei die große Differenz der linearen Wärmeausdehnungszahlen der zu verbindenden Stoffe von immenser Bedeutung ist. Bei der Abkühlung kommt es infolge der unterschiedlichen Kontraktionen zu Spannungen, die zum Bruch der Verbindung

führen können, da die Festigkeit des keramischen Materials geringer ist als die des Metalls (MEYERHANS). De BRUYNE berichtet über einen Mißerfolg, einen Stahlstempel auf eine Glasplatte mit Araldit aufzukleben. Die bei der Abkühlung auftretenden unterschiedlichen Spannungen verursachten einen Bruch des Glases.

Wir konstruierten eine Abreißvorrichtung ähnlich der, wie von FITZROY, SWARTZ und PHILLIPS angegeben. Dabei wurde streng darauf geachtet, daß die Zugkraft senkrecht zur Klebefuge gerichtet ist. Durch Führung der Belastungsbühne während des Prüfvorganges schaltete man Drehmomente aus, um ein Abwürgen der Klebefuge zu verhindern. Auch STÜBEN und LOCKOWANDT u. a. betonen die Wichtigkeit, daß bei der Prüfung der Haftfestigkeit durch Zerreiß- oder Abreißvorrichtungen die einwirkende Kraft senkrecht zur Klebefuge gerichtet sein muß. Die Meßwerte der Klebkraftprüfungen streuten zum Teil beträchtlich. Trotz größter Sorgfalt bei der Herstellung der Prüfkörper, dem Verkleben und Abreißen war es uns nicht möglich, den Streubereich einzuschränken. Die gleiche Beobachtung machte SCHWINDLING bei Klebkraftprüfungen von Resin-, Gripzement, Araldit und anderen Klebern. Nach SCHWICKERATH ist eine große Streuung bei Abreißversuchen mit Plasten nicht vermeidbar.

Trotz der geringen Haftfestigkeit der kalthärtenden Epoxydharze gegenüber den warmhärtenden, wie MEYERHANS und TRIETSCH angeben, erzielten wir bei unseren Versuchen mit einem kalthärtenden Epoxydharz - wir verwendeten den Zweikomponenten-Kleber Uhu-plus - gute Ergebnisse. Nach 60-tägiger Lagerung in Wasser trat lediglich ein Verlust der Haftfestigkeit von ca. 14 % auf, gegenüber 90 % beim warmhärtenden Araldit B. Durch die kontraktionsfreie Härtung bei Raumtemperatur bildeten sich keine inneren Spannungen im Versuchskörper, die sich negativ auf die Klebkraft auswirken. Jedoch haften nach unserer Meinung den kalthärtenden Aralditklebern einige Nachteile an:

1. Überlange Aushärtungszeit bei Raumtemperatur.
Eine genaue Fixierung der zu verbindenden Teile muß über die Härtungszeit erhalten bleiben.
2. Eine Korrektur oder Reparatur im Munde kann deshalb mit diesem Kleber nicht durchgeführt werden.

Nach Angaben des Herstellers muß Feuchtigkeit während der Aushärtungsdauer unbedingt ferngehalten werden.

Als Quintessenz der Versuchsergebnisse kann man sagen, daß die unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten von Metall, Porzellan und warmhärtendem Epoxydharz die Hauptsache für die mangelhafte Klebkraft von Araldit B bei längerem Einwirken von Feuchtigkeit sind. Dies zeigen die Ergebnisse mit Uhu-plus, einem kalthärtenden Araldit-Kleber, deutlich. Hier ist auch der Streubereich geringer als bei den Versuchen mit warmhärtenden Epoxydharzen. Das deutet darauf hin, daß eine Vorspannung wie bei warmhärtenden Klebern nicht vor-

handen ist. Die Trennung von Metall und Porzellankörper erfolgte bei hohen Werten (157 kg/cm^2 Maximalwert) immer in der Klebefuge. Trotz weitaus höherer Belastung wurden aus den Versuchskörpern keine Porzellanteilchen herausgerissen. Keiner der bisherigen Kleber weist eine so hohe Klebkraft und Resistenz gegen Feuchtigkeit auf wie Uhu-plus. Der Mittelwert der Klebfestigkeit bei trockener Lagerung betrug bei unseren Versuchen 124 kg/cm^2 und fiel nach 60-tägiger Lagerung in Wasser vergleichsweise geringfügig auf 104 kg/cm^2 ab.

E) ZUSAMMENFASSUNG

An einer Abreißapparatur wurde die Haftfestigkeit von Phosphatzement, Palavit, Resinzement verglichen mit der des Epoxydharzklebers Araldit B (CT 200) mit Härter HT 901 und der des Zweikomponentenklebers Uhu-plus. Als Prüfkörper dienten Porzellanscheiben von 10 mm Dicke und 20 mm Querschnitt sowie ein Messingbolzen von 20 mm Länge und 8 mm Querschnitt, auf dessen Stirnfläche ein 0,6 mm dünnes Goldplättchen aufgelötet wurde. Porzellan und Goldfläche wurden mit dem zu prüfenden Bindemittel bestrichen und nach Aushärtung in trockenem Zustand, wie auch nach 10-, 20-, 40- und 60-tägiger Lagerung in Wasser, in die Prüfapparatur eingespannt und abgerissen. Jede Versuchsserie umfaßte 20 Probekörper. Insgesamt wurden 340 Abreißversuche durchgeführt. Folgende Ergebnisse konnten herausgearbeitet werden:

1. Phosphatzement besitzt nach der Erhärtung keine Klebkraft.
2. Palavit besitzt eine geringe Klebkraft, die bei Lagerung in Wasser auf Null sinkt.
3. Resinzement hat anfänglich eine hohe Haftfestigkeit, die nach zweimonatiger Lagerung in Wasser um ca. 87 % abnimmt.
4. Araldit B (CT 200) mit Härter HT 901 als warmhärtender Epoxydharzkleber zeigte bei trockener Lagerung eine so große Haftfestigkeit, daß bei Abreißversuchen nie eine Trennung in der Klebefuge, sondern immer im Porzellan stattfand. Allerdings lag die dazu nötige Belastung noch unterhalb der Zerreißgrenze für Porzellan. Bei Lagerung in Wasser sank diese Klebkraft auf 10 kg/cm^2 ab.
5. Bei sechs klinischen Versuchen blieben die mit Araldit B eingeklebten Facetten nicht haften sondern fielen nach drei Wochen bis sechs Monaten Tragzeit heraus.
6. Die Verbindung Porzellan und Gold durch warmhärtende Epoxydharzkleber führt infolge der unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten aller drei Stoffe beim Erkalten zu Spannungen im verbundenen Werkstück, die die Klebfestigkeit verringern. Durch Versuche konnte die verschiedenen thermische Kontraktion nachgewiesen werden.
7. Der kalthärtende Epoxydkleber Uhu-plus zeigte die besten Ergebnisse. Die mit kalthärtendem Epoxydharz geklebten Versuchskörper ertrugen eine größere Belastung als die mit warmhärtendem Epoxydharz geklebten. Trotz dieser größeren Belastbarkeit erfolgte die Trennung in der Klebefuge und nicht im Porzellan. Nach 60-tägiger Lagerung in Wasser nahm die Klebefestigkeit von 124 kg/cm^2 Ausgangswert auf 104 kg/cm^2 ab, das ist ein Verlust der Haftfestigkeit von 14 %.

Zum Schluß verbleibt mir noch die angenehme Aufgabe, Herrn Professor Dr. H. van THIEL für die Überlassung des Themas und für seine freundliche Unterstützung bei dessen Bearbeitung meinen herzlichsten und ergebensten Dank auszusprechen. Herrn Dr. W. KLÖTZER danke ich für seine Beratung.

LITERATURVERZEICHNIS

- | | |
|---|---|
| ALLEN, J. | z. n. A. Frank |
| BECKER, Ch. | "Porzellanverblendkronen - eine neue Lösung
in der Prothetik"
ZR 1957, Heft 16 |
| BERKSON, R. | "Dental cement: A Study of its Property of
Adhesion"
Amer. J. Orthodont. 36, H 9, 701 (1950) |
| BOWEN, R. L. | "Use of epoxy resins in restorativ materials"
J. Den. Res. 35, 360-369, (June 1956)
z. n. Dent. Abstr. Dec. 1956, 12, 726 |
| BRENNER, P. | "Verbindung von Leichtmetallen durch Kleben"
Konstruktion (Nov. 1950), 326 - 332 |
| BUONOCORE, M. G. | "A simple method of increasing the adhesion of
acrilic filling materials to enamel surfaces"
J. Den. Res. 34, 849 - 853 (Dec. 1955)
z. n. Dent. Abstr. Juli 1956, 7, 425 |
| BUONOCORE, M. G. | "Prinzipien der adhäsiven Retention und adhäsiver
Füllungsmaterialien"
Quintessenz Jan. 1964, Ref. 2285 |
| BUONOCORE, M. G.,
WILEMAN, W. und
BRUDEVOLD, F. | "A report on a resin composition capable of
human dentin surfaces"
J. Den. Res. 35, 846 - 851 (Dec. 1956)
z. n. Dent. Abstr. Juni 1957, 6, 327 |
| BUMILLER, O. E. | "2 neue Mundkrankheiten - Palpontgingivitis"
DZZ 1952, Heft 14 |
| CASTAN, P. | "Schweizer Patent Nr. 211 116"
erteilt 31.8.1940 |
| COURNANT | z. n. Mathé |
| DELABARRE | z. n. A. Frank |
| DE BRUYNE, N. A.
HOUWINK, Jr. R. | "Die Adhäsion in Theorie und Praxis"
Berliner Union Stuttgart 1957 |
| DOLDER | z. n. Hofmann |

- DRUM, W. "Alte und neue Verfahren in der Dentalkeramik"
Quintessenz März 1958
- EPSTEIN, G. "Metal to metal bonding"
Modern Plastics, Dec. (1963) 93
- ERNST, M. "Ein neues Kunstharz als Bindemittel für Metalle
(Araldit)"
Werkstatt und Betrieb, Okt. (1951) 467
- FAESCH, E. "Die armierte Porzellankrone"
Z. R. 1936 Nr. 1
- FALK, K. "Werkstoffkunde für Zahnärzte"
Carl Hanser Verlag München, 1959
- FAUCHARD z. n. Rank
- FITZROY, D. F., "Physical properties of selected dental resins"
SWARTZ, M. L. und Part II
PHILLIPS, R. W. J. of Proth. Den. Nov. Dez. 1963, 1108
- FONZI z. n. Rank
- FRANK "Facettenkronen nach Frank"
DZW 1939, 10
- FRANK, A. "Über armierte Hülsenkronen, ihre Formen und
Herstellungsarten, nebst einer Untersuchung über
Haft- und Deckmittel für die Verblendung"
Med. Diss. München 1961
- FREITAG, H. "Die Unterschiede zwischen Porzellan- und
Kunststoffzähnen"
DDZ 1953, 24
- FREIVOGEL, H. "Bericht über Permadent"
DDZ 1957, 3
- GATZKA, K. "Vorläufiger Bericht über ein neues Arbeitsver-
fahren in der Dentaltechnik"
DDZ 1953 / H. 20
- GATZKA, K. z. n. Knolle
- GONON, P. und "Es ist zu früh, die Porzellan-Jacket-Kronen
LE CHANJOUR, Y. aufzugeben"
Quintessenz 1953, H. 4

- GRABKOWITZ, H. "Eine einfache Methode zur Herstellung von facettierten Kronen bei Brückenarbeiten in Gold und rostfreiem Stahl"
Österr. Zeitschrift Stoma; 1950, H. 3
- HATTEMER, jr. "Bayerischer Zahnärztetag 1960"
DDZ 1960, H. 11
- HATTEMER, A.J. "Physikalisch-chemische Eigenschaften der neuen Füllungsmaterialien und Güte der Fülle"
Z. W. 1957, 7, 242
- HÄUPL, K. "Lehrbuch der Zahnheilkunde"
Band 2, Verlag Urban und Schwarzenberg, München-Berlin
- HEINTZ, U. "Kronen im Frontzahngebiet auf vitalen Zähnen"
Z. P. 1953 (Nr. 1 und 2)
- HEINTZ, U. "Zur Verblendkrone"
DDZ 1955, Heft 17
- HILTEBRANDT, C. z. n. Langer
- HOFMANN, M. "Erfahrungen mit kunststoffverkleideten Kronen und Brückenkonstruktionen"
DZZ 1958, Heft 9
- HÜTTE Band I, 28. Auflage, 1955, Seite 1183
- JANKE, G. "Probleme der Kunststofftechnik"
DDZ 1953, Heft 20
- JANKE, G. "Über die fugendichte Bindung von Kunststoff an Metall"
Z. W. 1952, 22, 509
- JENKEL, E. und RUMBACH, H. "Elektrochemie"
1951, 55, 612
- JESENSKY, J. "Facettenkronen aus Palapont"
Z R 1941, Nr. 32
- KLUGHARDT, A. "Die zahnärztlichen Brückenarbeiten im Blickfeld der Kritik"
Z. W. 1951, Nr. 7

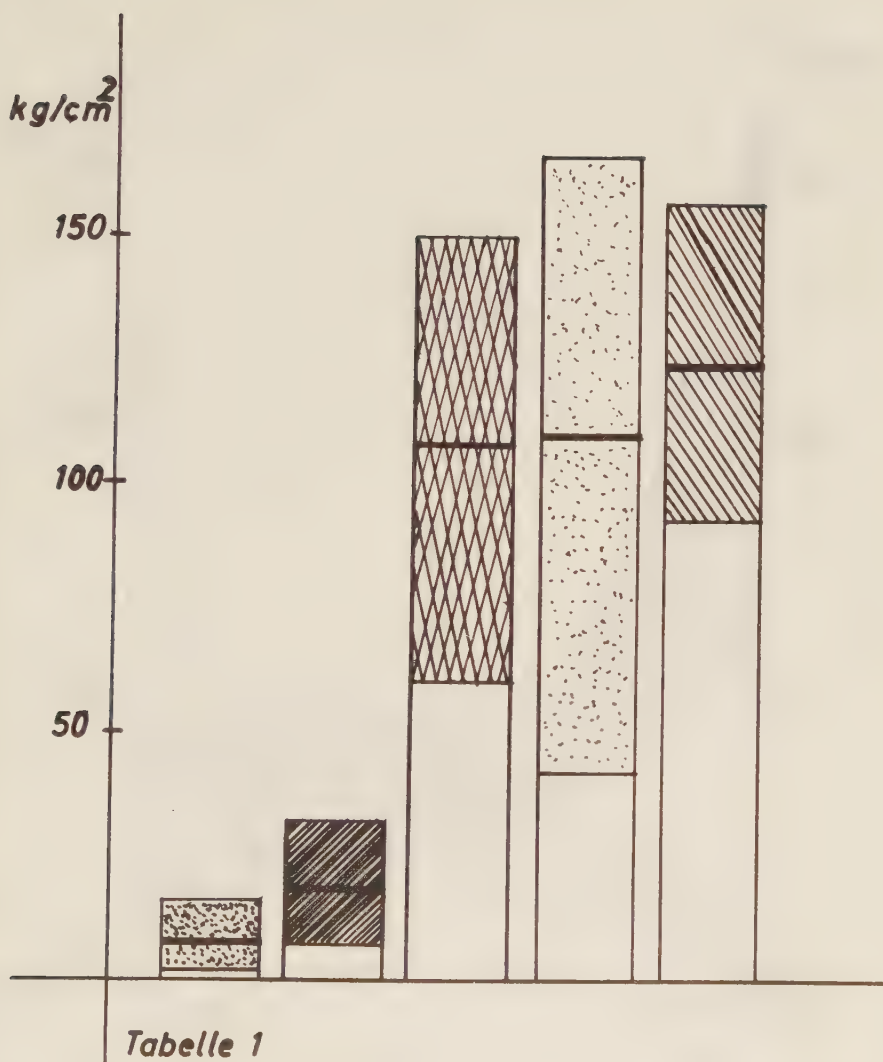
- KAPSIMALIS, P. und
EVANS, R. "Color stability and resistance of staining of resin
veneering materials"
J. Pros. Den. 14, Sept. Okt. 1964, 925
- KETTERL, W. und
KIERSE, H. "Mechanische Untersuchungen über Palavit"
DZZ 1952, 13, 745
- KNAPPWOST, A. z. n. Falk
- KNOLLE, G. "Verwendung von Epoxydharzen in der Zahnheil-
kunde und die Gewebsverträglichkeit von A H 26"
DZZ 1959, 21, 1520
- KOLLER, K. Ch. "Zahnersatz durch Kronen, Brücken und partielle
Prothesen"
2/3 Auflage.
Verlag für Medizinische Wissenschaften
Wilhelm Mandrich, Wien - Bonn 1954
- KÖHLER, R. "Zur Systematik der synthetischen Klebstoffe"
Kunststoffe 1958, 10, 441
- KRAMANN, F. W. "Klebeverbindungen bei der Herstellung fest
sitzenden Zahnersatzes"
Deutsche Stomatologie (1964) H. 10
- LANGER, H. "Kunststoff- und Keramikkrone"
Österreichische Zeitschrift für Stomatologie,
1952, Heft 7
- LEIBOWITCH, R. "Metall - Keramik - Kronen"
Quintessenz 1962, H. 12
- LOEWENSTEIN, H. "Facettenkrone mit Porzellanfacette"
DZZ 1952, Heft 13
- MATHÉ, L. G. "Über die Hejmannsche Emaillekrone"
DZW 1933
- MATHÉ, L. G. "Kunststoffe bei Kronen und Brücken"
Verlag Urban und Schwarzenberg, München-Berlin
- MEYERHANS, K. "Erfahrungen über die Verarbeitung und Anwendung
von Araldit als Bindemittel und als Gießharz"
Kunststoffe 1951, 12, 457
- MEYERHANS, K. "Bindemittel und Gießharze auf Aralditbasis"
Kunststoffe 1951, 11, 365

- MEYERHANS, K. "Epoxydharze - Rückblick, gegenwärtiger Stand und Ausblick"
Kunststoffe 1960, 1, 38
- MOSER, F. "Glas Bonding"
Modern Plastics 1964, Feb., 107
- NEULS, P. "Die Verblendkrone nach der Bonner Methode"
DZZ 1955, H. 1
- ÖSTLUND, S.G. und
AKESSON, A. "Epoxy resins as die material"
Dental Abstracts 1961, 9, 475
- PAQUIN, A.M. "Epoxydharzverbindungen und Epoxydharze"
Berlin, Göttingen, Heidelberg 1958
- PEUKERT, H. "Ergebnisse von Klebuntersuchungen an
Hochdruck-Polyäthylen"
Kunststoffe 1958, 1, 3
- PHILLIPS, R.W. "Dental Zemente"
Quintessenz 1963, Heft 9
- PHILIPP, S. "Eine neue Goldkrone mit Porzellanfront"
Zeitschrift für Stomatologie 1936, Heft 1
- PLEINES, E.W. "Das Verbinden hochfester Leichtmetalle
durch Kleben"
Aluminium 1951, 40
- PROELL, F. "Ersatz einzelner Frontzähne"
Deutscher Zahnärztekalendar 1949
- RANK, A. "Die Hohlfacette aus Kunststoff bei Kronen-
und Brückenarbeiten"
Z R 1952, Heft 13
- RANK, A. "Klinische Erfahrungen bei Kronen- und
Brückenarbeiten"
III. Die Facettenkrone
Z.W. 1952, Heft 2
- RANK, A. "Gegen den einfachen Stiftzahn"
Z.R. 1949, Heft 11
- REDTENBACHER, K. "Kombinationskronen und Brückenarbeiten im
Assemblingverfahren"
Quintessenz 1963, Heft 5

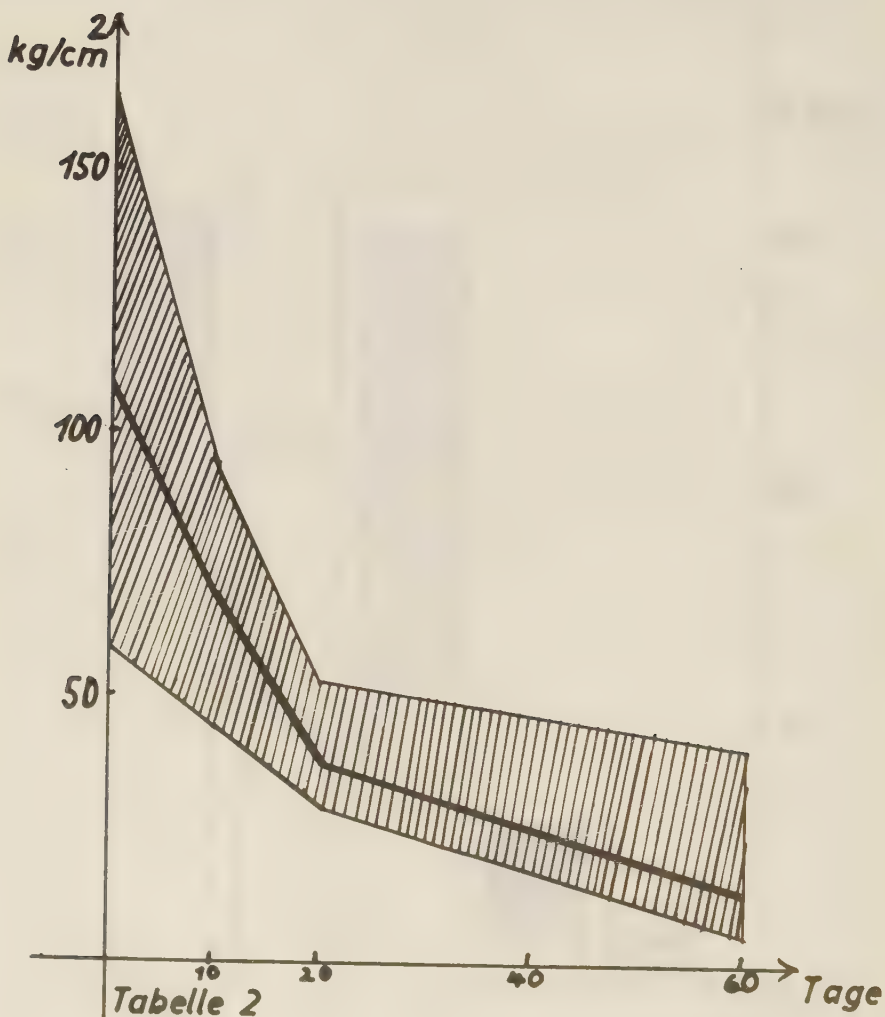
- REICHENBACH, E. "Tagungsbericht"
Z R 1957
- REUMUTH, E. "Die Kunststoffblendkrone"
DZZ 1950, Heft 6
- SCHIRMAN, A. H. "Das Einmaleins der Klebetechnik"
Polygraphischer Verlag GmbH
Frankfurt/Main, 1956
- SCHLAMPP, H. "Neuzeitliche Brücken an vitalen Pfeilern"
DZW 1939, Nr. 17
- SCHROEDER, A. "Kunststoff in der Kronen- und Brückenprothetik
unter besonderer Berücksichtigung der
Verblendkronen"
DDZ 1958, Heft 16
- SCHROEDER, A. "Zum Problem der bakteriendichten Wurzel-
kanalversorgung"
ZWR 1957, H. 19
- SCHROEDER, A. "Gewebsverträglichkeit des Wurzelfüllmittels
AH 26 (histologische und klinische Prüfung)"
ZWR 1957, H. 20
- SCHULZ, G. "Kunststoffe"
Carl Hanser Verlag
München 1959
- SCHWINDLING, R. und
REICHERT, P. "Verwendbarkeit von Kunststoffklebern in der
zahnärztlichen Prothetik"
DZZ 1964, 4, 333
- SCHWICKERATH, H. "Über die Haftung von Plasten"
ZW 1961, 7
- SCHWICKERATH, H. "Die Haftung der Deckstoffe"
DZZ 1963, 2
- SENDTNER, K. "Die Ablehnung der labial offenen und Empfehlung
einer geschlossenen Verblendpfeilerkrone"
DDZ 1954, Heft 12
- SINGER, F. "Eine neue Art der Verblendkrone"
DZZ 1957, 3

- SINGER, F. "Retentionen der Kunststoffacetate bei Verblendkronen"
Quintessenz 1956, Heft 1
- SPANNER z. n. Falk
- SPIEKERMANN, W. "Kronen und Brücken aus Kunststoff"
DDZ 1957, Heft 12
- SPRENG, M. "Mitteilungen über Auflösungserscheinungen am Kunststoff Palapont"
SSO 1943, Heft 4
- STAEGEMANN, G. "Eine neuartig facettierte Krone"
DDZ 1945, Heft 14
- STRACK, R. "Für und wider den Kunststoff"
DZZ 1947, Heft 4, 5, 7/8, 11
- STURM, W. "Die Besonderheiten der Vita VMK-Degudent-Technik in der zahnärztlichen Praxis"
Quintessenz 1964, Heft 10
- STÜBEN, J. und LOCKOWANDT, P. "Experimentelle Untersuchungen über die Haftintensität des schnellhärtenden Kunststoffs"
ZW 1952, H. 14
- van THIEL, H. "Die Methodik des festsitzenden Zahnersatzes"
DZZ 1954, Heft 13
- THIELEMANN, K. "Facettenkrone, abgeänderte Blendkrone"
DZZ 1951, Heft 9
- TITKEMEYER, W. "Über das Löten von Metall, Keramik usw. mittels eines Kunstharzes"
ZW 1954, 14, 439
- TITKEMEYER, W. "Über die Verwendbarkeit von Einbrennlacken bei der Fertigung von kunststoffarmierten Brücken und Einzelkronen"
ZW 1951, 23, 579
- TRIETSCH, F. K. "Das Kleben von Metallen"
Maschinenmarkt vom 19. Juli 1955
- VEST, G. "Lehrbuch der zahnärztlichen Kronen- und Brückenprothetik" Band I
Verlag Birkhäuser, Basel

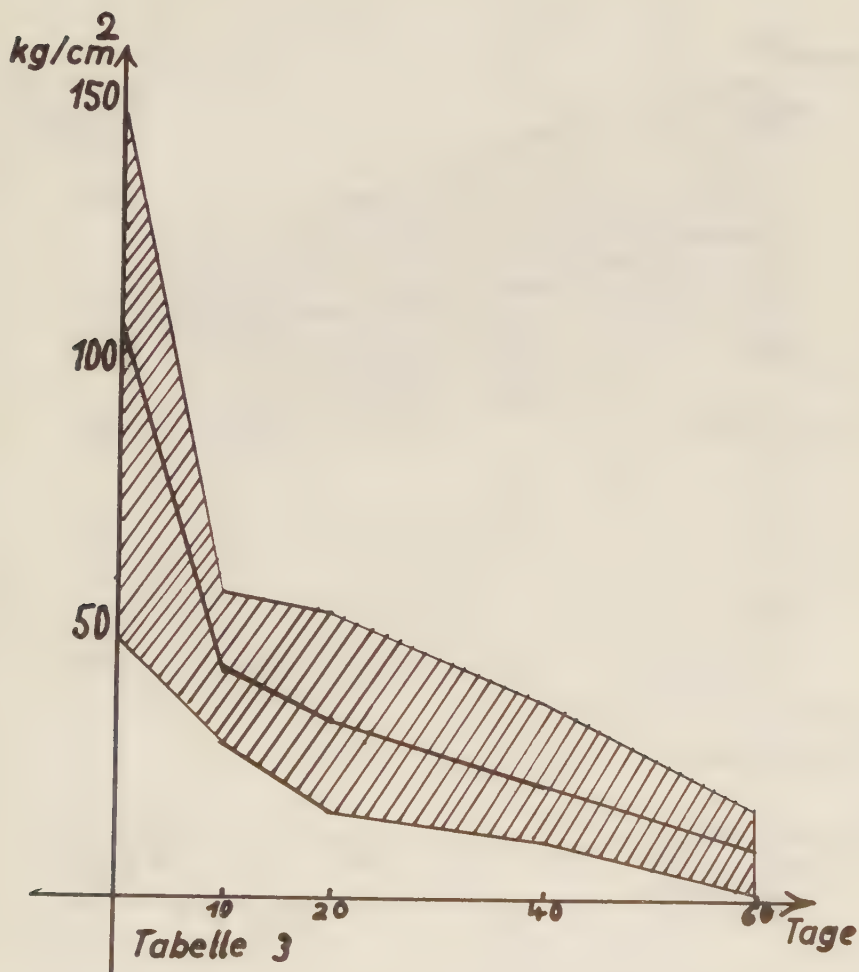
- VOSS, R. "Kritische Beurteilung der Verblendkronen und ein eigenes Verfahren unter Benutzung einer Porzellanblende"
ZR 1957, Heft 6
- WAGNER, E. "Die theoretischen Grundlagen der Vita VMK-Degudent- Technik"
ZW 1965, 10, 343
- WEBB z. n. Rank
- WEIKART, P. "Zur Prüfung von Zahnzementen auf ihre Festigkeit"
DZZ 1951, H. 1
- WEISER, R. "Selbstgebrannte Facetten für Kronen und Brücken"
Zeitschrift für Stomatologie
1923, Heft 15
- WINTER, H. und MECKLENBURG, H. Adhäsion 1960, Nr. 1-3
z. n. Schwindling
- WOOD z. n. Rank
- WUPPER, H. "Zum Thema: Verblendkrone"
DDZ 1956, Heft 1



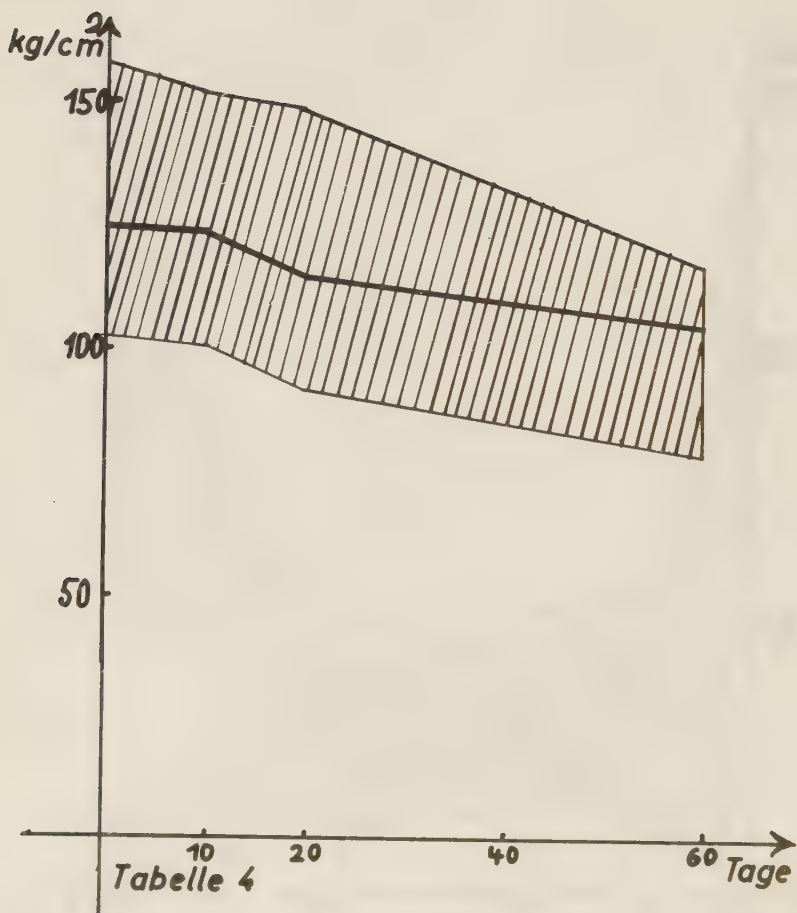
Die Tabelle zeigt die Haftfestigkeit in trockenem Zustand von fünf Befestigungsmitteln: (von links nach rechts) Phosphatzement, Palavit, Araldit B mit Härter HT 901, Resinzement, Uhu-plus. Die mittlere Linie zeigt den Mittelwert aus 20 Versuchen, die schraffierten (punktierten) Zonen geben den Streubereich an.



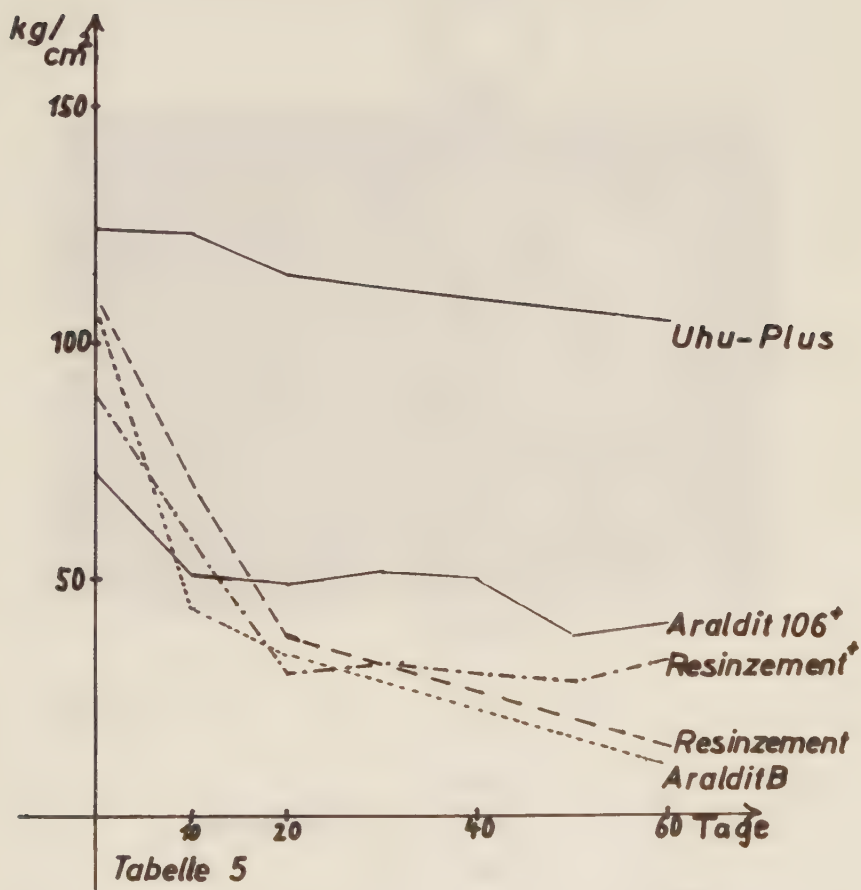
Abnahme der Haftfestigkeit von Resinzement bei längerer Lagerung in Wasser. Die mittlere Linie verbindet die Mittelwerte, die obere die Maximal-, die untere die Minimalwerte.



Abnahme der Haftfestigkeit von Araldit B (CT 200) und Härter HT 901 bei längerer Lagerung in Wasser. Die mittlere Linie verbindet die Mittelwerte, darüber und darunter Maximal- und Minimalwerte. Als Ausgangswert wurde der Belastungswert beim Ausreißen des Porzellans genommen.



Abnahme der Haftfestigkeit von Uhu-plus bei längerer Lagerung in Wasser. Die mittlere Linie verbindet die Mittelwerte, die obere die Maximal-, die untere die Minimalwerte.



Vergleich der eigenen Ergebnisse bei Araldit B (CT 200) und Resinzement mit den Ergebnissen von Schwindling und Reichert bei Araldit 106⁺ und Resinzement⁺. Umzeichnung der Tabellen aus DZZ 4 (1964)

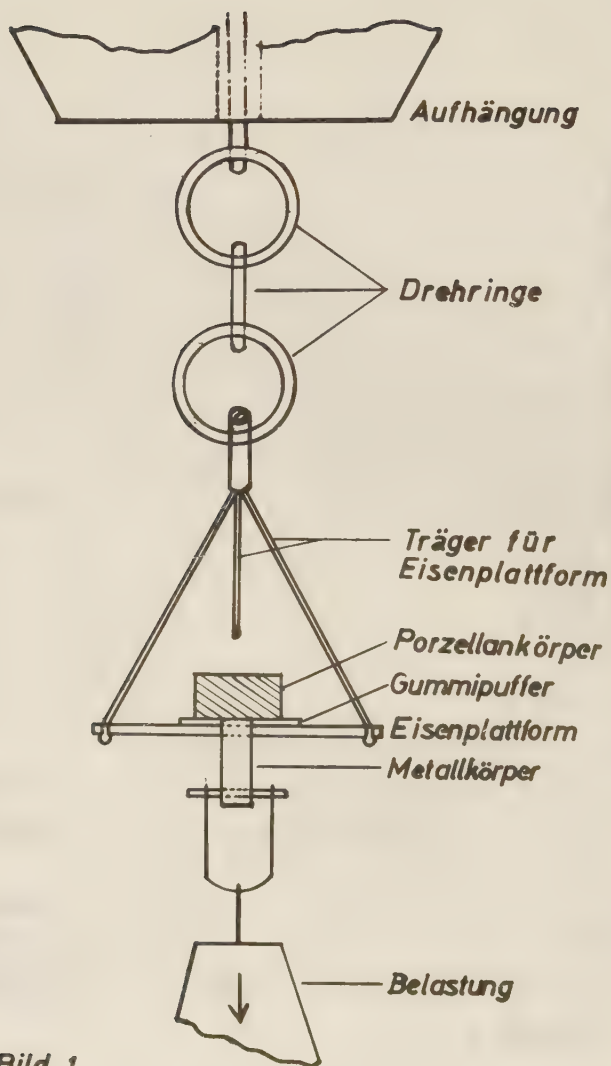


Bild 1

Schematische Zeichnung der Abreißapparat mit eingespannten Porzellan- und Metallprüfkörpern.

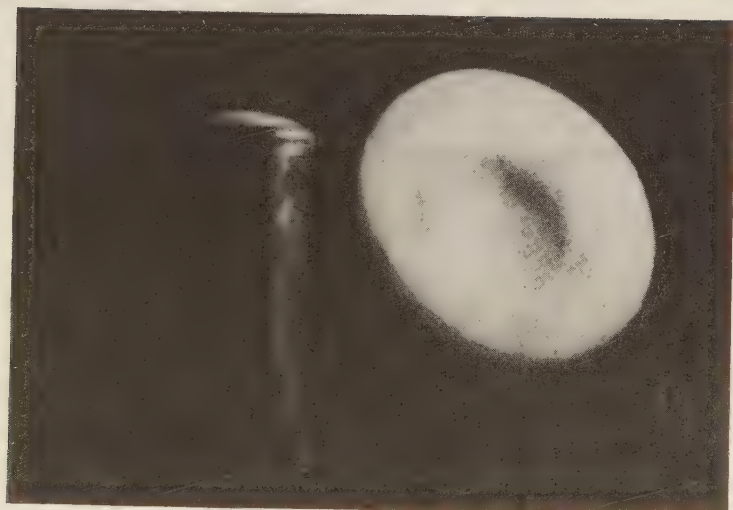


Bild 2

Ausgerissener Porzellankegel fest auf dem Metallkörper mit Araldit B (CT 200) aufgeklebt. Im Porzellan sieht man deutlich die entstandene Mulde.

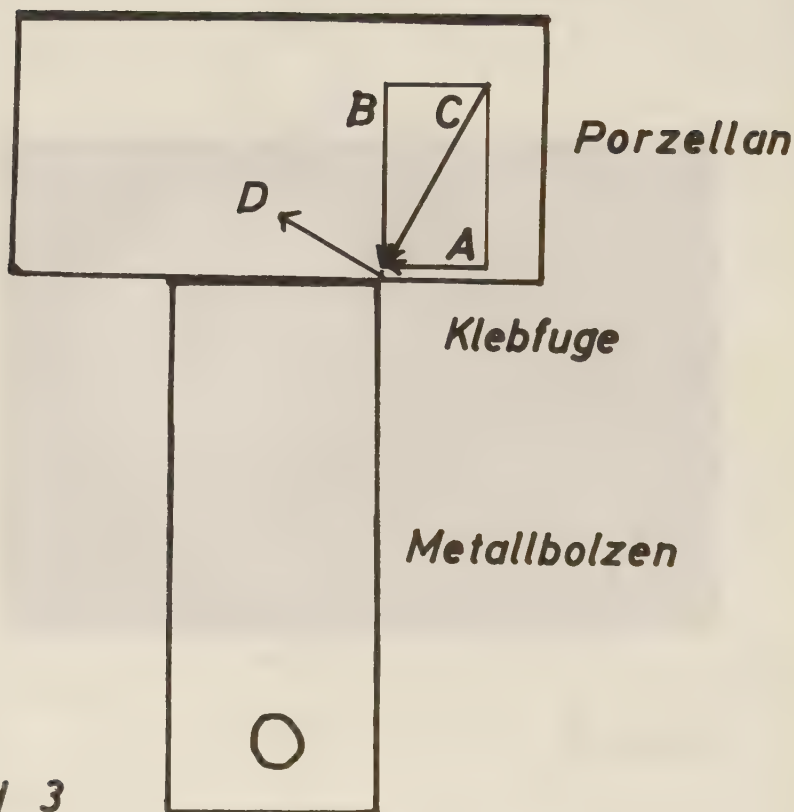


Bild 3

- A) Durch die thermische Kontraktion des Metalls entsteht im Porzellan eine konzentrisch auf den Mittelpunkt gerichtete Zugspannung.
- B) Zusätzliche Zugspannung im Belastungsversuch.
- C) Resultierende Zugspannung.
- D) Der Bruch erfolgt senkrecht zur resultierenden Zugspannung.



Bild 4

Die Auswirkung der unterschiedlichen Kontraktion von Porzellan und Metall (punktiert) beim Verkleben mit wärmehärtenden Epoxydklebern. Links zwei Glasplättchen mit kalthärtendem Uhu-plus auf Messing geklebt; Keine Riß- oder Spaltbildung im keramischen Material. Rechts zwei gleichgroße Glasplättchen mit Araldit B bei 100°C ebenfalls auf Messing geklebt. Nach Aushärtung und Abkühlung entstand eine Biegung der Glasplättchen nach außen und Risse im Glas selber.

(Zeichnung nach Photographie)

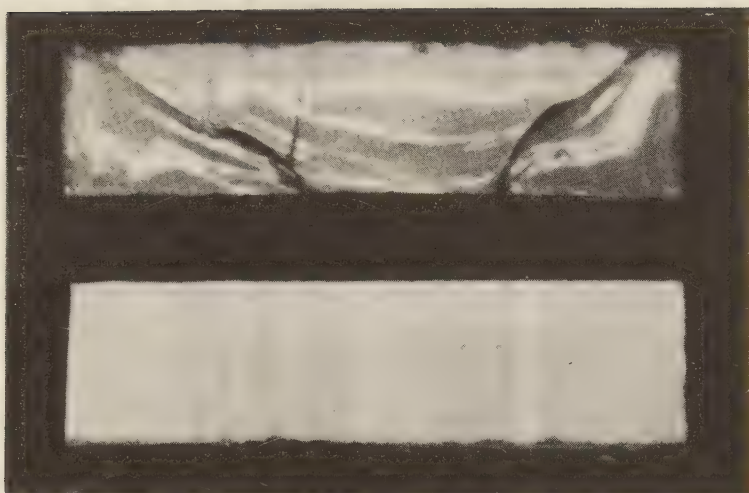


Bild 5

Mit Araldit B auf Messing aufgeklebtes Porzellanplättchen. Nach der Aushärtung entstanden Risse und Sprünge im Keramikmaterial (Aufsicht).

LEBENS LAUF

Am 13. Januar 1934 wurde ich, Jürgen Seiler, in München als Sohn des Staatsanwalts Dr. Konrad Seiler und seiner Ehefrau Else, geb. Hennings, geboren.

Die Volksschule besuchte ich von 1940 bis 1944 in Gauting bei München und Götzens bei Innsbruck. Vom Frühjahr 1945 bis Juli 1954 besuchte ich das humanistische Gymnasium in München-Pasing. Dort habe ich auch am 12. Juli 1954 das Abitur abgelegt.

Im Wintersemester 1954/55 immatrikulierte ich mich an der Ludwig-Maximilians-Universität in München zum Studium der Rechte. Im Sommersemester 1956 wechselte ich zum Studium der Zahnheilkunde über und legte im Herbst 1958 die Zahnärztliche Vorprüfung ab. Nach bestandenem Staatsexamen erhielt ich am 28. Juni 1961 die Bestallung zum Zahnarzt.

Seit dem 1. Oktober 1961 bin ich als Assistenzarzt an der konservierenden und später an der prothetischen Abteilung der Universitätszahnklinik mit der Verwaltung der Dienstgeschäfte eines Wissenschaftlichen Assistenten tätig.



